

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Aurore DABONOT

Thèse dirigée par **Pascal MAILLEY**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux pour les Batteries** et du **Laboratoire de Prototypage des Générateurs Electrochimiques**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Nouveaux matériaux pour les supercondensateurs : développement et caractérisation

Thèse soutenue publiquement le **29 septembre 2014**,
devant le jury composé de :

Monsieur Saïd SADKI

Professeur, CEA/INAC/SPrAM, Grenoble - Président du jury

Monsieur François TRAN VAN

Professeur, PCM2E, Tours - Rapporteur

Monsieur Marc CRETIN

Professeur, IEMM, Montpellier - Rapporteur

Monsieur Pascal MAILLEY

Docteur, CEA/LETI/DTBS/SBSC, Grenoble - Directeur de thèse

Madame Sophie MAILLEY

Docteur, CEA/LITEN, Grenoble - Membre invité

Monsieur Maxime PASQUIER

Ingénieur, ADEME, Valbonne - Membre invité



Ces travaux de thèse ont bénéficié d'un cofinancement ADEME – INSTN.



« Peu de choses sont impossibles à qui est assidu et compétent... Les grandes œuvres
jaillissent non de la force mais de la persévérance. »

- Samuel Johnson

A mon grand-père Eugène.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Pascal, mon directeur de thèse, pour toutes les connaissances en électrochimie qu'il a pu m'apporter ainsi que pour sa bonne humeur et son entrain permanents.

Je tiens à remercier Messieurs François Tran-Van et Marc Cretin, rapporteurs, qui ont relu ce manuscrit en plein mois d'août, ainsi que Monsieur Saïd Sadki, qui a accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie Sébastien Patoux et Damien Valet de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires au CEA Grenoble.

Merci à Sophie Mailley, Thibaut Gutel et Johann Lejosne qui ont pris part au comité de pilotage de cette thèse et assisté aux réunions de suivi, et en particulier à Philippe Azaïs pour sa précieuse connaissance des supercondensateurs.

Un très très grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidée pour mes manip : Pascal, Lionel et Jean-François pour l'extrusion et l'auto-assemblage, Claude pour la DRX, Raphaël et Emmanuel pour les travaux menés au CEA Saclay sur le diamant, Elise pour ses conseils avisés en formulation, Djamel pour son aide lors de mes débuts sur les bancs Arbin... ainsi que tous ceux que j'ai pu oublier de citer.

Je remercie Kim et Joëlle, les super assistantes, toujours là, toujours souriantes et toujours d'une très grande aide même pour la p'tite thésarde de l'ADEME pour qui tout doit toujours être fait différemment !

Enfin, je remercie tous les gens du LBA, LMB, LCPB (ou autre !) que j'ai eu plaisir à côtoyer lors de mes trois années passées au CEA.

Merci à mes co-bureau successives, Céline et Sylvie, sans vous je me serais sentie bien seule en 305A ! Sylvie, tu es l'une des personnes les plus gentilles que je connaisse, merci pour ton soutien quotidien.

Merci à Marlène pour nos sessions détente au hammam.

Merci à Sylwia, Sarine et Charles pour le soutien moral inter-thésards, et bon courage à vous pour la toute dernière ligne droite.

Je garde le meilleur pour la fin, un gros merci à Danielou, Greg, Elise Tibo & Choupi, Sonia, Jess, Philippe, Vincent et Hanaa pour : le café du matin, les repas à 11h30 (tapantes !), les boulettes de pain, les pauses thé, les tours en Twizy, les bières (chez Emile ou chez Gutel), les séances shopping, les (trop ?) nombreux mails échangés... et pour tout le reste !

Merci à mes nouveaux collègues de chez Hach Lange, en particulier Dominique Pedone, Valérie, Eva, Pierre, Sylvie et Vincent qui ont fait le déplacement pour assister à ma soutenance de thèse.

Merci aux Lyonnais qui ont arrosé ça avec moi, et en particulier à Rosalie (toi biket je l'ai depuis 15 ans ton soutien, ça méritait bien une mention spéciale !).

Une pensée pour Agnès, Benoit Sarah & Bébé, Mathieu et Aurélie, Nenel, Audrey et Laurent, Sam, Catherine, et pour nos innombrables souvenirs grenoblois (et parisiens, toulousains, messins...).

Je remercie Thibaud, pour son soutien in-dé-fec-tible via GMail. Mochito, merci de m'avoir toujours laissée me plaindre sans jamais t'en plaindre ! Maintenant on regardera Cielmondocteurat avec nostalgie (ou pas en fait).

Merci à ma famille, en particulier à mes parents qui supportent mon ~~sale~~ fort caractère depuis toujours, et à ma sœur qui est venue assister à la soutenance de sa p'tite frangine. Merci également à Martine et Jean d'être venus.

Enfin, le dernier et le plus grand de mes mercis est pour Romain. Merci d'avoir su me supporter pendant mes 4 ans de thèse, et surtout au quotidien pendant la dernière année ! Tu m'as donné la force d'y arriver. Maintenant le meilleur est à venir...

Liste des acronymes

ACN	Acétonitrile
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carbone activé
CALTO	Electrode composite formée de carbone activé et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
CALTO3070	Electrode composite formée de 30% de carbone activé et 70% de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
CALTO5050	Electrode composite formée de 50% de carbone activé et 50% de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
CDC	Carbide Derived Carbon (carbone dérivé de carbures)
CMC	Carboxyméthylcellulose
CMR	Cancérigène-Mutagène-Reprotoxique
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
DEC	Diethyl Carbonate (carbonate de diéthyle)
DRX	Diffraction des Rayons X
EC	Ethylene Carbonate (carbonate d'éthylène)
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur à filament chaud)
LTO	Titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB-FEG	Microscope Electronique à Balayage – Field Emission Gun (canon à émission de champ)
MPCVD	Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur activé par micro-ondes)
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NTC	Nanotubes de Carbone
PC	Propylene Carbonate (carbonate de propylène)
PDDAC	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
PEIS	Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Potentiostatique)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVA	Polyvinyl Alcohol (alcool polyvinylique)
PVD	Physical Vapor Deposition
PVDF	Polyvinylidene Fluoride (polyfluorure de vinylidène)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
SBR	Styrene-Butadiene Rubber (Styrène-Butadiène)
SEI	Solid Electrolyte Interphase (interphase solide-électrolyte)
VGCF	Vapor Grown Carbon Fibers (fibres de carbone à croissance en phase vapeur)

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre I : Etude bibliographique	11
I.1)Contexte	13
I.2)Les supercondensateurs	16
I.2.1)Bref historique	16
I.2.2)Principe du stockage de l'énergie	17
I.2.3)Grandeurs	21
I.3)Systèmes avec électrodes carbonées : travaux sur la structure et la porosité	23
I.3.1)Les carbones poreux	24
I.3.1.1)Le carbone activé	24
I.3.1.2)Les carbones poreux obtenus par réplique	27
I.3.1.3)Les carbones dérivés de carbures	28
I.3.1.4)Les aérogels	29
I.3.1.5)Conclusion sur les carbones poreux	30
I.3.2)Les nanotubes de carbone	31
I.3.3)Le graphène	32
I.4)Systèmes hybrides	35
I.4.1)Principe	35
I.4.2)Panorama des supercondensateurs hybrides	35
I.5)Pseudo-capacité	38
I.5.1)Principe	38
I.5.2)Panorama des systèmes avec électrodes pseudo-capacitives	40
I.5.2.1)Polymères conducteurs	40
I.5.2.2)Oxydes métalliques	41
I.6)Conclusion	43
I.7)Bibliographie	45
Chapitre II : Méthodes expérimentales	49
II.1)Caractérisation physico-chimique	51
II.1.1)La mesure de surface spécifique	51
II.1.2)La granulométrie laser	53
II.1.3)La microscopie électronique à balayage	55
II.1.4)Diffraction des rayons X	56
II.1.5)Pycnométrie	58
II.2)Caractérisation électrochimique	60
II.2.1)Cellules de tests	60

II.2.2)Techniques	61
II.2.2.1)Voltampérométrie cyclique	61
II.2.2.2)Le cyclage galvanostatique avec limitations en potentiel	63
II.2.2.3)Le cyclage à puissance constante	64
II.2.2.4)La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	65
II.3)Bibliographie	69
Chapitre III : Systèmes hybrides à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	71
III.1)Etat de l'art	73
III.2)Matériaux et électrodes	79
III.2.1)Matériaux	79
III.2.1.1)Matière active	79
III.2.1.2)Le percolant électronique	83
III.2.1.3)Le collecteur de courant	84
III.2.1.4)Le séparateur	85
III.2.1.5)L'électrolyte	86
III.2.2)Electrodes	86
III.2.2.1)Voie organique	86
III.2.2.2)Voie aqueuse : design et optimisation d'un protocole générique pour toutes les électrodes	91
III.3)Capacités des matériaux et des systèmes	99
III.3.1)Mesure de la capacité des électrodes	99
III.3.2)Calcul de la capacité des systèmes	99
III.3.2.1)Pour les systèmes symétriques.....	99
III.3.2.2)Pour les systèmes hybrides	100
III.4)Etude électrochimique des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	101
III.4.1)Pourcentage de noir de carbone dans l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	101
III.4.2)Comportement électrochimique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	106
III.4.2.1)Voltampérométrie cyclique	106
III.4.2.2)Cyclage galvanostatique	111
III.4.3)Calandrage	112
III.4.3.1)Variation de l'épaisseur	112
III.4.3.2)Spectroscopie d'impédance électrochimique	113
III.5)Etude électrochimique des systèmes hybrides CA/LTO et CA/CALTO	118
III.5.1)Systèmes CA/LTO	118
III.5.1.1)Caractéristiques génériques.....	118
III.5.1.2)Diagramme de Ragone	122

III.5.1.3)Autodécharge	123
III.5.1.4)Cyclage galvanostatique – En continu et à régime constant.....	125
III.5.1.5)Cyclage galvanostatique – Profil « micro-hybride »	128
III.5.2)Systèmes CA/CALTO	129
III.5.2.1)Etude comparative préliminaire	130
III.5.2.2)Equilibrage du système CA/CALTO3070	132
III.5.2.3)Performances du système CA/CALTO3070.....	135
III.6)Conclusion et perspectives.....	139
III.7)Bibliographie	141
Chapitre IV : Systèmes asymétriques à base de MnO₂	143
IV.1)Etat de l'art	145
IV.2)Synthèse du dioxyde de manganèse	148
IV.2.1)Préparation du δ-MnO ₂	149
IV.2.2)Influence du broyage	150
IV.2.2.1)Séchage à l'étuve et broyage manuel à sec	150
IV.2.2.2)Séchage à l'étuve et broyage manuel dans le cyclohexane	150
IV.2.3)Influence du séchage	151
IV.2.4)Influence des conditions de synthèse.....	153
IV.2.4.1)Ajout d'un tensioactif.....	153
IV.2.4.2)Température de synthèse	154
IV.2.5)Validation de la phase cristallographique	155
IV.2.6)Conclusions et perspectives sur la synthèse du δ-MnO ₂	156
IV.3)Création de microstructures composites par auto-assemblage	157
IV.3.1)Utilisation de nanotubes de carbone	158
IV.3.1.1)Influence des conditions de carbonisation	158
IV.3.1.2)Morphologie de l'auto-assemblage	161
IV.3.2)Utilisation de fibres de carbone	162
IV.4)Electrodes et tests.....	165
IV.4.1)Réalisation des électrodes	165
IV.4.1.1)Enduction en voie organique	166
IV.4.1.2)Electrode autosupportée.....	167
IV.4.2)Tests électrochimiques.....	167
IV.4.2.1)Etude préliminaire du carbone activé dans Na ₂ SO ₄ 0,1M.....	168
IV.4.2.2)Détermination de la capacité du composite	168
IV.4.2.3)Comparaison des fenêtres de potentiel	170
IV.4.2.4)Stabilité en cyclage galvanostatique.....	171

IV.5)Conclusion et perspectives	173
IV.6)Bibliographie	175
Chapitre V : Etude exploratoire d'électrodes en diamant	177
V.1)Etat de l'art	179
V.2)Synthèse du diamant	182
V.2.1)Principe.....	182
V.2.2)Optimisation des conditions de croissance	185
V.2.3)Architectures réalisées	188
V.2.3.1)Structure de diamant en aiguilles.....	189
V.2.3.2)Structure de diamant en mousse	191
V.3)Caractérisation électrochimique des couches de diamant nanostructuré	194
V.3.1)Conditions expérimentales	194
V.3.2)Tests électrochimiques.....	194
V.4)Conclusion et perspectives	199
V.5)Bibliographie	201
Conclusion générale	203
Résumé	207
Abstract	207

Introduction générale

Les deux tiers de l'électricité mondiale sont produits à partir de combustibles fossiles, pour lesquels les réserves se raréfient et les prix augmentent. Ainsi, le développement des énergies renouvelables et alternatives pour la production d'électricité est inévitable et le stockage de cette énergie électrique apparaît alors comme un facteur clé. Les recherches sur les systèmes de stockage sont donc plus que jamais d'actualité. Parmi de tels systèmes, on peut citer les accumulateurs électrochimiques (batteries au plomb, Li-ion ou NiMH), qui possèdent une densité d'énergie élevée ou à l'opposé les supercondensateurs, qui sont caractérisés par une forte densité de puissance. Ces derniers peuvent se charger et se décharger très rapidement (en moins de 2 s) et de façon répétée, c'est pourquoi ils sont utilisés pour de l'outillage portatif, de la sauvegarde de mémoire ou encore dans les véhicules pour alimenter des dispositifs du type « Stop & Start ». A l'heure actuelle, la majorité des supercondensateurs commercialisés sont des systèmes symétriques constitués de deux électrodes de carbone activé. Augmenter leur densité d'énergie, actuellement très faible, tout en conservant leurs performances en puissance permettrait de répondre à des besoins différents où la constante de temps serait plutôt de l'ordre de la dizaine de secondes.

Au cours de ces travaux de thèse, trois matériaux ont été étudiés pour remplacer ou compléter le carbone activé dans les électrodes des supercondensateurs : le titanate de lithium, le dioxyde de manganèse et le diamant dopé au bore. Cependant, l'approche globale du sujet reste à chaque fois la même : augmenter la tension de fonctionnement du système dans le but d'améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs, caractéristique qui leur fait défaut à l'heure actuelle.

Le premier chapitre de ce travail est une étude bibliographique. Elle introduit les généralités sur les supercondensateurs constitués typiquement de deux électrodes capacitatives de carbone activé, puis synthétise les travaux qui ont été menés sur les matériaux d'électrodes dans le but d'augmenter la densité d'énergie des systèmes. Un premier axe de recherche porte sur des matériaux carbonés autres que le carbone activé : il s'agit alors de jouer sur la porosité et la structure de ces matériaux pour améliorer les performances. Un deuxième axe concerne le développement de supercondensateurs hybrides utilisant pour l'une des électrodes un matériau d'insertion habituellement utilisé dans les batteries. Enfin, le dernier axe aborde des matériaux qui en dépit de leur comportement a priori capacitif sont également le siège de réactions redox rapides : ce sont les matériaux pseudo-capacitifs.

Le second chapitre présente les techniques de caractérisation physico-chimique qui ont été employées au cours de ces travaux de thèse pour étudier les matériaux et les électrodes ainsi que les méthodes électrochimiques choisies pour tester les systèmes.

Le troisième chapitre traite des systèmes hybrides à base de carbone activé et de titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Les travaux ont principalement porté sur la réalisation d'électrodes et la fabrication de supercondensateurs hybrides qui permettent d'atteindre une tension de fonctionnement plus élevée. Des systèmes comportant une électrode positive de carbone activé et une électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été testés en premier lieu, puis des électrodes négatives composites $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + carbone activé ont été étudiées dans le but d'obtenir de bonnes performances du système à la fois en énergie et en puissance.

Le quatrième chapitre aborde l'utilisation d'un matériau pseudo-capacitif : le dioxyde de manganèse MnO_2 . Sa synthèse et son intégration par auto-assemblage au sein d'un réseau de fibres de carbone ont été réalisées en partenariat avec le Laboratoire des Procédés et Composants pour l'Energie du CEA Grenoble. L'intérêt de ce type de structure composite est qu'elle offre une surface de matière active importante, en contact direct avec un réseau conducteur électronique : on recherche une bonne capacité mais également une bonne conductivité électronique. Le but est de réaliser des systèmes asymétriques qui présentent une fenêtre de stabilité en électrolyte aqueux accrue par rapport aux systèmes carbone activé / carbone activé.

Le cinquième chapitre est davantage exploratoire, il envisage l'utilisation d'électrodes à base de diamant. Ce matériau original a été étudié car il présente dans l'eau une fenêtre de stabilité étendue. Il a été synthétisé au Laboratoire des Capteurs Diamant du CEA Saclay, sous différentes architectures, et dopé au bore afin d'augmenter sa conductivité électronique. Des travaux ont été menés sur la création de structures tridimensionnelles et leurs performances électrochimiques ont ensuite été comparées.

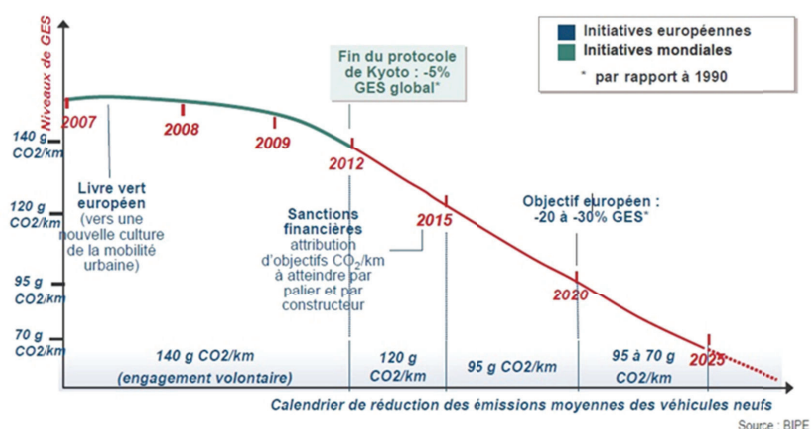
Chacun des chapitres de cette thèse traite donc, à des stades plus ou moins avancés, de la synthèse de matériaux, de la réalisation d'électrodes, des caractérisations physico-chimiques associées, du montage de cellules de tests et des caractérisations électrochimiques nécessaires à l'étude des systèmes.

Une conclusion générale résumera les résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1)Contexte

Comme cela a été présenté dans l'introduction générale, le stockage de l'énergie électrique est une problématique de premier plan. Les accumulateurs électrochimiques et les supercondensateurs sont des systèmes de stockage qui peuvent, entre autres, être utilisés dans les véhicules hybrides électriques en complément ou en remplacement du moteur thermique afin de limiter ou de supprimer la consommation d'essence ou de diesel. Cela permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre et contribue ainsi au respect des mesures imposées par la législation européenne, qui vise un taux maximal de rejet de dioxyde de carbone de 120 grammes par kilomètre et par véhicule neuf d'ici 2015, et 95 g/km d'ici 2020 (Figure I.1).



Trois catégories de véhicules hybrides existent à l'heure actuelle :

- La technologie « micro hybrid », qui n'est pas un système hybride à proprement parler puisqu'elle ne comporte pas de moteur électrique mais un alterno-démarrreur qui permet le fonctionnement d'un système Stop & Start, utilisé uniquement pour redémarrer la voiture.
- Le véhicule « mild hybrid » possède un moteur électrique qui, en plus d'assurer le Stop & Start, est sollicité en complément du moteur thermique lors des phases d'accélération pour fournir davantage de puissance. Le moteur électrique est réversible, il peut notamment se recharger par récupération de l'énergie du freinage. Sur certains véhicules cette technologie peut également assurer la propulsion à faible vitesse et sur quelques mètres.
- Enfin, les véhicules « full hybrid » peuvent rouler soit uniquement avec le moteur électrique ou le moteur thermique, soit avec les deux moteurs ensemble. Le moteur électrique très puissant remplace le moteur thermique au démarrage et à faible vitesse.

Les véhicules hybrides peuvent utiliser différents systèmes de stockage de l'énergie électrique, notamment des batteries et des supercondensateurs (1). Leurs densités massiques d'énergie et de puissance peuvent être représentées conjointement sur un diagramme de Ragone (Figure I.2). Pour comparaison, les performances des piles à combustible et des condensateurs électriques sont également indiquées. Il apparaît alors qu'à l'heure actuelle aucun système n'est performant pour répondre en puissance (au-delà de 1 kW/kg) sur une dizaine de secondes.

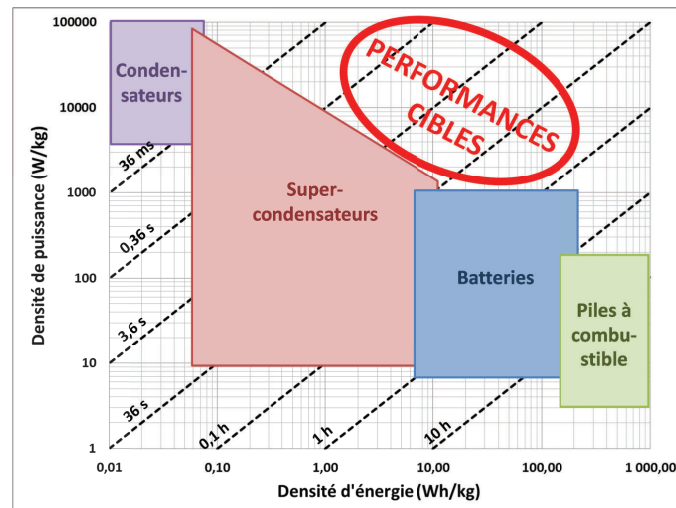


Figure I.2 : diagramme de Ragone simplifié des systèmes de stockage rechargeables

De façon générale, dans les batteries l'énergie est stockée par le biais de réactions électrochimiques qui se produisent entre les matériaux d'électrodes et les ions de l'électrolyte. La densité d'énergie des batteries lithium-ion peut atteindre 150 Wh/kg (2) mais la rapidité des charges et décharges est limitée par la cinétique des réactions, ce qui mène à une densité de puissance faible rarement au-delà de 1 kW/kg. De plus, l'ensemble du volume des électrodes étant sollicité, la structure du matériau s'altère au cours du cyclage et la durée de vie des batteries est modérée, autour d'un millier de cycles. Au contraire les supercondensateurs exploitent la formation de la double-couche électrochimique, phénomène surfacique et capacitif, sans échange électronique (3). Ainsi les supercondensateurs, ou condensateurs à double-couche électrochimique, ont une densité d'énergie moindre que celle des batteries (inférieure à 10 Wh/kg) mais peuvent se décharger rapidement, atteignant des valeurs de densité de puissance de plusieurs kilowatts par kilogramme. Ces systèmes comblent un réel manque de dispositifs entre les batteries et les condensateurs électriques, à la fois en termes d'énergie et de puissance. Le comportement capacitif des électrodes bloquantes confère au système une excellente réversibilité ainsi qu'une durée de vie considérable (plusieurs centaines de milliers de cycles). Les supercondensateurs sont utilisés par exemple dans des dispositifs électroniques, des

systèmes de sauvegarde de mémoire, dans les portes de secours de l'A380 (Airbus), ou encore pour des grues de levage dans des ports. Ils sont également utilisés dans les transports : dans les systèmes Stop & Start (PSA) ainsi que dans les bus et tramways, qui sont soumis à de fréquents arrêts (Figure I.3).

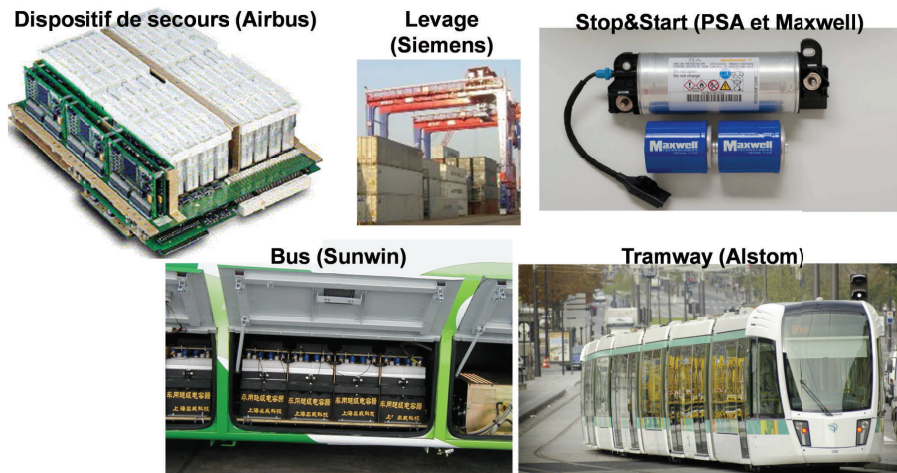


Figure I.3 : applications des supercondensateurs

L'utilisation des supercondensateurs dans les véhicules hybrides, au-delà des seuls dispositifs Stop & Start, est envisageable (4). En effet, contrairement aux batteries, ces systèmes de puissance vont pouvoir se décharger très rapidement, en quelques secondes à peine, lors des phases de démarrage et d'accélération, et cela plusieurs centaines de milliers de fois. De plus ils peuvent fonctionner sur une plage de température plus étendue. A noter que pour ce type d'application les densités d'énergie et de puissance volumiques présentent un plus grand intérêt que les densités massiques, puisque la place pour l'intégration des systèmes dans les véhicules est limitée. Toutefois les supercondensateurs possèdent un coût important, en particulier s'il est ramené au kilowattheure : 150 à 400 €/kWh pour les batteries lithium-ion, autour de 7000 €/kWh pour les supercondensateurs (données de l'Electric Power Research Institute datant de 2010 et 2005 respectivement).

Un axe de développement majeur des supercondensateurs porte sur l'amélioration de leur densité d'énergie, tout en conservant des densités de puissance importantes. Globalement, le but est d'étendre le domaine énergie/puissance des supercondensateurs sur le diagramme de Ragone.

Après une présentation des supercondensateurs, l'étude bibliographique résumera les différentes voies envisagées dans la littérature pour améliorer l'énergie spécifique de ces systèmes.

I.2) Les supercondensateurs

I.2.1) Bref historique

Helmholtz propose le premier modèle de double-couche en 1879, mais le premier brevet sur les condensateurs à double-couche électrochimique n'a été déposé qu'en 1957 par Howard Becker pour General Electric (5). Le document expose un système constitué de deux électrodes de carbone poreux plongées dans un électrolyte aqueux à base de NH_4Cl ou H_2SO_4 (Figure I.4(a)). L'inventeur constate la forte capacité de ce système sans toutefois pouvoir expliquer le phénomène mis en jeu. En 1966 Robert Rightmire dépose un brevet pour la Standard Oil Company of Ohio qui présente un assemblage collecteur de courant / carbone poreux / séparateur / carbone poreux / collecteur de courant davantage exploitable (Figure I.4(b)). La formation d'une double-couche à l'interface conducteur électronique / conducteur ionique est alors mentionnée (6).

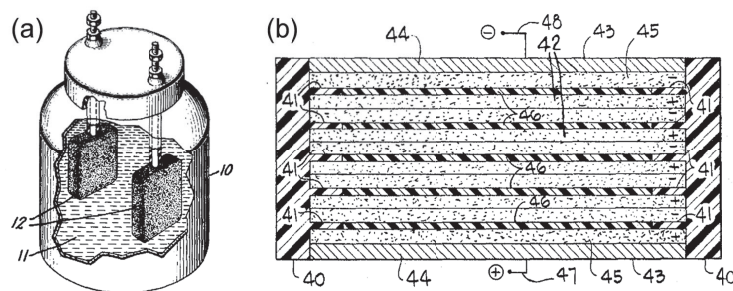


Figure I.4 : assemblages des condensateurs à double-couche électrochimique présentés dans les brevets (a) de General Electric et (b) de Sohio, d'après les références (5) et (6)

Finalement les premiers supercondensateurs commerciaux seront vendus à partir de 1982 par NEC. Depuis, Panasonic et Nippon Chemicon (Japon), Ness (Corée du Sud), Maxwell (Etats-Unis), Batscap (France), entre autres, commercialisent des condensateurs à double-couche électrochimique avec des capacités pouvant atteindre plusieurs milliers de farads (Tableau I.1).

Système	Capacité (F)	Tension (V)	Résistance interne (mΩ)	Poids (g)	Energie stockée (Wh)	Température d'utilisation (°C)
<i>NipponChemicon DLE series</i>	2300	2,5	1,2	490	2,0	-25 ~ 60
<i>Ness NESSCAP Cylindrical</i>	3000	2,7	<0,22	535	3,04	-40 ~ 65
<i>Maxwell BCAP3000</i>	3000	2,7	0,29	510	3,04	-40 ~ 65
<i>Batscap 2600F</i>	2600	2,7	0,35	500	2,65	-30 ~ 60

Tableau I.1 : caractéristiques de quelques systèmes commerciaux (données fabricants)

En 30 ans le marché n'a cessé de s'accroître et bien que les innovations aient été nombreuses, beaucoup d'améliorations peuvent encore être apportées à cette technologie (7).

I.2.2) Principe du stockage de l'énergie

Les supercondensateurs comportent deux électrodes identiques à base de carbone poreux qui sont reliées ioniquement par un électrolyte et isolées électriquement par un séparateur. Lors de la charge, lorsque l'on impose une différence de potentiel aux bornes, il se crée à la surface du carbone une accumulation électrostatique d'ions afin de neutraliser la polarisation de l'électrode. Cette double-couche électrochimique a été décrite par différents modèles successifs (8). Celui d'Helmholtz tout d'abord (deuxième moitié du 19^{ème} siècle), qui considère simplement la formation à l'interface électrode/électrolyte d'une couche d'ions, par exemple d'anions si l'électrode est chargée positivement (Figure I.5(a)). Le modèle de Gouy et Chapman (début du 20^{ème} siècle) envisage la formation d'une couche diffuse liée à l'agitation thermique et au sein de laquelle le potentiel décroît de façon exponentielle (Figure I.5(b)). Finalement le modèle de Stern (1924) combine ces deux approches : il décrit la formation d'une couche compacte au voisinage proche de l'électrode puis d'une couche diffuse (Figure I.5(c)).

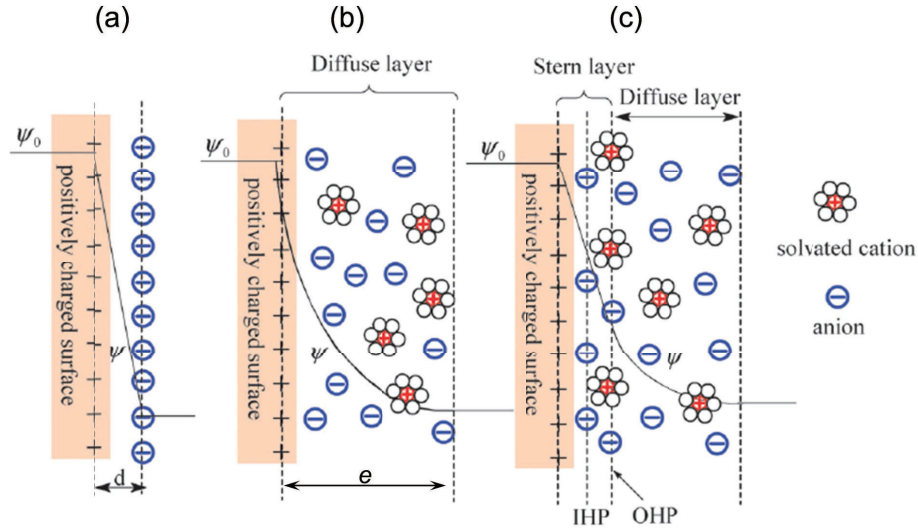


Figure 1.5 : modèles de la double-couche pour une électrode chargée positivement : (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman et (c) Stern, avec les plans interne (IHP) et externe (OHP) de Helmholtz. IHP correspond à la plus proche distance d'approche des ions et OHP à celle des ions non spécifiquement adsorbés, au-delà de laquelle débute la couche diffuse, d'après la référence (8)

Ces trois modèles mènent à des expressions de la capacité de double couche différentes. Pour le modèle de Helmholtz (Figure 1.5(a)), l'interface électrode/électrolyte s'assimile à un condensateur plan et la capacité est alors donnée par la formule :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité de l'électrolyte, S la surface de l'interface et d la distance entre la surface chargée et la couche d'ions. Pour le modèle de Gouy-Chapman (Figure 1.5(b)), la répartition des ions dans la couche diffuse (distribution statistique de Boltzmann) induit une décroissance exponentielle du potentiel, et la capacité est donnée par :

$$C_{G-C} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \cosh\left(\frac{z F \Delta\psi}{2 R T}\right) \quad \text{avec } e = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r R T}{2 F^2 z^2 c}\right)^{1/2}$$

où e est l'épaisseur de la couche diffuse, z et c représentent la charge et la concentration des ions en solution et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C). Enfin, le modèle de Stern (Figure 1.5(c)) combine les deux modèles précédents. Par analogie avec un circuit électrique de deux condensateurs en série, on peut écrire :

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}}$$

Les supercondensateurs exploitent la formation de la double couche : la capacité des électrodes est importante puisqu'elle est globalement inversement proportionnelle à la distance électrode/électrolyte, qui est faible (dizaines de nanomètres). De plus, le carbone poreux utilisé en matériau d'électrode offre une très grande surface spécifique, de 1000 à 2500 m²/g pour les carbones activés typiquement employés, dont la porosité est classée en trois domaines :

- les micropores, inférieurs à 2 nm
- les mésopores, de 2 à 50 nm
- les macropores, de plus de 50 nm.

On obtient ainsi des électrodes de forte capacité.

Par analogie avec le modèle de Gouy-Chapman-Stern, il a longtemps été supposé que les micropores du carbone activé trop petits (typiquement en-dessous du nanomètre) ne pouvaient pas participer à la formation de la double-couche, car ils étaient inaccessibles aux ions solvatés. En fait il a été montré en 2006 (9) que les pores de taille subnanométrique contribuent bien au stockage, mais que de plus leur capacité normalisée est supérieure à celle de pores plus larges (Figure I.6).

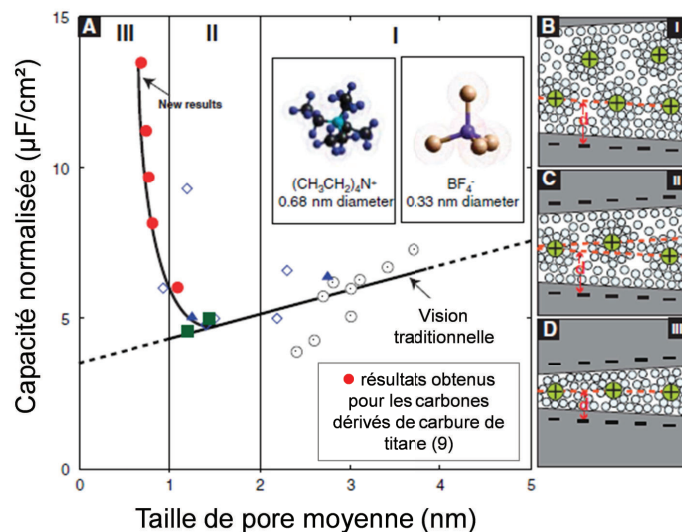


Figure I.6 : (A) évolution de la capacité normalisée par la surface BET en fonction de la taille de pore moyenne et schémas des ions dans des pores (B) de plus de 2 nm (C) entre 1 et 2 nm (D) de moins de 1 nm, d'après la référence (9)

La zone I (Figure I.6 (A) et (B)) correspond à des petits mésopores de 2 à 5 nm. La zone II (Figure I.6 (A) et (C)) correspond à des micropores de diamètre 1 à 2 nm. Ces dimensions n'autorisent effectivement pas la formation d'une couche diffuse dans le volume du pore, cependant les ions solvatés peuvent y pénétrer, et les données de la littérature suggèrent

une décroissance de la capacité avec le diamètre des pores. En fait Chmiola et al. ont synthétisé des carbones dérivés de carbure de titane qui présentent une microporosité inférieure à 1 nm et montrent une très bonne capacité normalisée (zone III, figure I.6 (A) et (D)). Ce comportement ne suit pas la théorie de la double-couche électrochimique, plusieurs auteurs se sont donc intéressés à l'arrangement possible des ions dans les pores. Huang et al. (10) ont pris en compte la courbure des pores et ont proposé des schémas d'occupation de mésopores et micropores cylindriques ainsi que les expressions de capacité associées (Figure I.7).

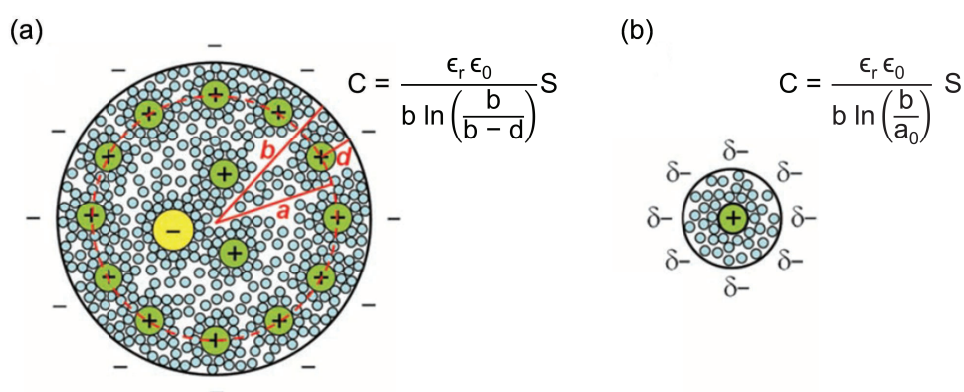


Figure I.7 : schémas et expressions des capacités pour (a) un mésopore de rayon b chargé négativement avec des cations solvatés approchant la paroi avec une distance d et (b) un micropore de rayon b chargé négativement avec des cations solvatés de rayon a_0 , d'après la référence (10)

Ces schémas (coupe transversale) complètent les coupes longitudinales de la figure I.6 (B) (C) et (D). Pour les mésopores (2 à 50 nm) Huang et al. proposent un modèle dans lequel les contre-ions forment un cylindre dans le pore cylindrique. Pour les micropores (moins de 2 nm), ils suggèrent que les contre-ions s'alignent dans le pore, en spécifiant qu'une désolvatation est possible. Les capacités obtenues à partir de ces modèles sont en adéquation avec les valeurs expérimentales de la littérature (9). Merlet et al. (11), à travers une approche par simulation de dynamique moléculaire, mettent en évidence le confinement d'ions dans des carbones dérivés de carbure, qui mène à des valeurs de capacité importantes et en accord avec les résultats expérimentaux. Des mesures galvanostatiques réalisées avec le sel tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ont montré que la capacité de l'électrode est maximale lorsque la taille moyenne des pores du carbone se situe entre les tailles de l'ion solvaté et désolvaté, indiquant une désolvatation partielle (Figure I.8 (12)). Les ions occupent alors au mieux le volume du pore, ce qui mène à une capacité optimale. Finalement les micropores ne sont pas inactifs, les ions partiellement désolvatés peuvent y pénétrer et la capacité obtenue est maximale pour une taille de pore donnée.

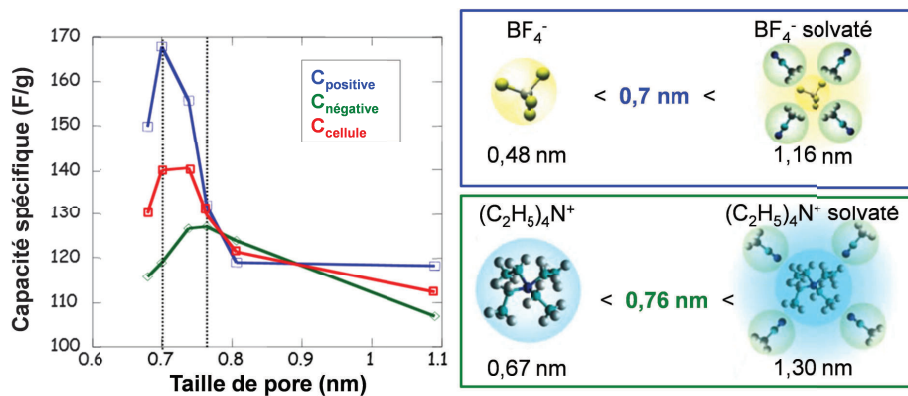


Figure 1.8 : relation entre la capacité et la taille des pores du carbone, taille des ions solvatés ou non, d'après la référence (12)

1.2.3) Grandeurs

De façon générale, un supercondensateur est caractérisé par quatre grandeurs principales :

- sa charge, en coulombs :

$$Q \text{ (C)} = I \text{ (A)} t \text{ (s)}$$

Les valeurs de la charge Q sont très souvent données en ampèreheure (Ah).

- sa capacité, en farads :

$$C \text{ (F)} = \frac{Q}{U \text{ (V)}}$$

Il faut noter que les deux électrodes d'un supercondensateur correspondent à deux condensateurs en série, la capacité totale du système s'écrit donc :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{positive}}} + \frac{1}{C_{\text{negative}}}$$

- son énergie, en joules ou en wattheures :

$$E \text{ (J)} = \frac{1}{2} C U^2$$

Les valeurs de l'énergie E sont plus couramment données en wattheure (Wh).

- sa puissance et sa puissance maximale, en watts :

$$P \text{ (W)} = U I \quad \text{et} \quad P_{\text{max}} = \frac{U^2}{4 R_s}$$

R_s (Ω) est appelée résistance série, elle regroupe la résistance électronique des électrodes, les résistances de contact électrode/collecteur de courant, la résistance de l'électrolyte, les résistances des ions se déplaçant dans les pores et à travers le séparateur.

Comme énoncé précédemment, un inconvénient majeur des supercondensateurs carbone activé / carbone activé est leur très faible densité d'énergie, typiquement jusqu'à 5 ou 6 Wh/kg pour les plus gros dispositifs commercialisés. Un axe majeur dans le développement des supercondensateurs porte donc sur l'amélioration de cette densité d'énergie. Puisque l'énergie dépend à la fois de la capacité et du carré de la tension, ces deux grandeurs peuvent être améliorées pour augmenter l'énergie du système. Cette étude bibliographique sera centrée sur la recherche et le développement de matériaux d'électrodes. Ainsi plusieurs voies peuvent être envisagées. La première consiste à travailler sur la structure des matériaux carbonés puisqu'il a été montré que la taille de leurs pores influence leur capacité. La partie 3 de l'étude bibliographique rapporte des travaux menés dans ce domaine. La seconde voie porte sur les systèmes hybrides, qui utilisent une électrode classique de carbone activé et une électrode de type batterie faisant généralement intervenir une réaction d'insertion. Le système gagne en capacité car on ne considère plus deux condensateurs en série : la capacité du système est alors généralement celle de l'électrode capacitive, qui est limitante. Les recherches concernant les supercondensateurs hybrides seront présentées dans la partie 4 de la bibliographie. Enfin la partie 5 présentera des systèmes asymétriques comportant une électrode pseudo-capacitive. L'utilisation de deux électrodes différentes est très répandue dans la littérature, en effet cette configuration doit permettre d'accroître la tension du système en exploitant au mieux la fenêtre de potentiel de fonctionnement de chaque matériau pour un électrolyte donné.

I.3) Systèmes avec électrodes carbonées : travaux sur la structure et la porosité

Le carbone est un matériau d'électrode très attractif parce qu'il est un bon conducteur électronique, abondant, peu cher, stable électrochimiquement, et non toxique. De nombreux travaux de la littérature s'intéressent donc à l'amélioration des supercondensateurs utilisant ce matériau. Optimiser la surface accessible aux ions permet d'augmenter la capacité et donc d'augmenter l'énergie du système. Il existe de très nombreuses publications qui portent sur l'étude et le développement de matériaux carbonés adaptés à une utilisation en électrode de supercondensateur (Tableau I.2 (13)).

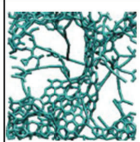

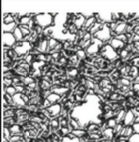
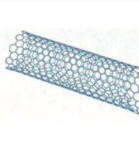
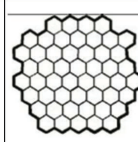
Matériau	Carbone activé	Carbone obtenu par réplique	Carbone dérivé de carbure	Nanotubes	Graphène
Dimensionnalité	3D	3D	3D	1D	2D
Conductivité	faible	faible	modérée	élevée	élevée
Capacité volumique	élevée	faible	élevée	faible	modérée
Coût	faible	élevé	modéré	élevé	modéré
Structure					

Tableau I.2 : différentes structures carbonées utilisées dans les supercondensateurs, d'après la référence (13)

Dans cette partie on s'intéressera d'abord aux études menées sur le carbone activé, matériau classique des électrodes de supercondensateur. Ensuite les carbones obtenus par réplique, les carbones dérivés de carbures et les aérogels seront présentés. Enfin, l'utilisation de nanotubes ou de graphène sera abordée. Ces deux matériaux ont particulièrement été étudiés récemment (Figure I.9) car les nanotubes mono-paroi métalliques et les feuillets de graphène offrent une surface spécifique importante ainsi qu'une conductivité élevée.

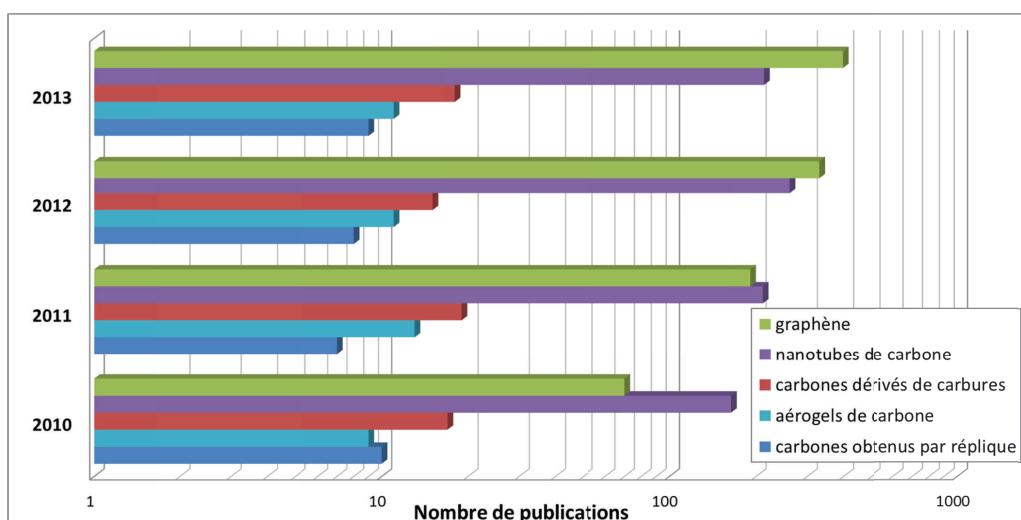


Figure I.9 : analyse bibliométrique effectuée sur la base de données Scopus sur les quatre dernières années concernant les différents matériaux carbonés utilisés dans les supercondensateurs

I.3.1) Les carbones poreux

I.3.1.1) Le carbone activé

Le carbone activé est le matériau le plus couramment utilisé pour les électrodes de supercondensateurs. Il est fabriqué à partir de matières organiques telles que du bois, des coques, des noyaux, d'où son faible coût. L'étape d'activation peut être chimique (à température modérée, quelques centaines de degrés, en milieu acide ou basique) ou physique (à température plus élevée, autour de 1000°C, en présence d'un gaz oxydant). Elle permet d'augmenter la porosité du matériau, ainsi le carbone activé possède une très grande surface spécifique entre 1000 et 2500 m²/g et présente de bonnes propriétés d'adsorption.

Il apparaît dans la littérature que la structure poreuse du carbone influence les performances du supercondensateur. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est une caractéristique des carbones poreux très souvent rapportée. Pourtant dès 1998 Qu et Shi (14) constatent en étudiant 11 carbones activés différents que la capacité du matériau ne varie pas linéairement avec la surface BET mesurée (Figure I.10, en bleu).

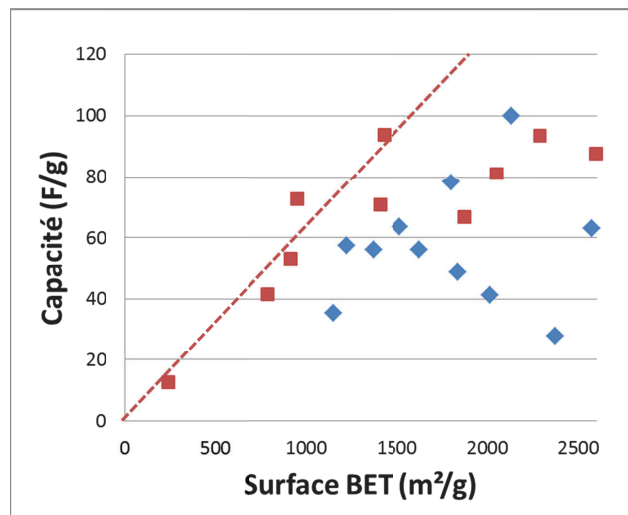


Figure I.10 : capacité de plusieurs carbones poreux en fonction de leur surface BET : données de Qu et Shi en bleu (14), et de Barbieri et al. en rouge (15)

Ils en déduisent que des carbones qui présentent une surface BET importante peuvent comporter de nombreux micropores inaccessibles aux ions solvatés de l'électrolyte, ce qui mène à une surface utile inférieure à la surface BET mesurée. Ils concluent que les carbones activés avec plus de pores larges sont les plus adaptés à des applications nécessitant de la puissance car ils possèdent une constante de temps plus faible, mais qu'en revanche ce type de structure poreuse permet un stockage d'énergie moindre. Barbieri et al. (15) constatent que la capacité des carbones poreux est proportionnelle à la surface BET en-dessous de 1200 m²/g, mais qu'au-delà la capacité cesse d'augmenter (Figure I.10, en rouge). Ils mentionnent une surestimation de la surface spécifique lorsqu'elle est mesurée par la méthode BET. Cependant ils n'expliquent pas l'allure de l'évolution de la capacité par cet écart de mesure de surface, et ne pensent pas que les micropores soient inaccessibles aux ions. Ils envisagent plutôt un phénomène de confinement lorsque les parois des pores deviennent trop minces, menant à une capacité surfacique plus faible. Centeno et Stoeckli (16) s'intéressent aussi à la relation entre structure poreuse et capacité, en précisant que les valeurs de surface obtenues par la méthode BET ne sont valables que pour des carbones microporeux avec une largeur de pore moyenne de 1 nm. Ils séparent la contribution de la surface externe S_{ext} de celle de la surface des micropores S_{micro} pour calculer les capacités, qui sont alors en accord avec les capacités mesurées. Les valeurs de S_{ext} et S_{micro} sont estimées par différentes techniques, notamment d'adsorption et de calorimétrie d'immersion. Les capacités surfaciques sont différentes pour ces deux domaines et dépendent également de l'électrolyte utilisé pour les mesures (Figure I.11 (17)).

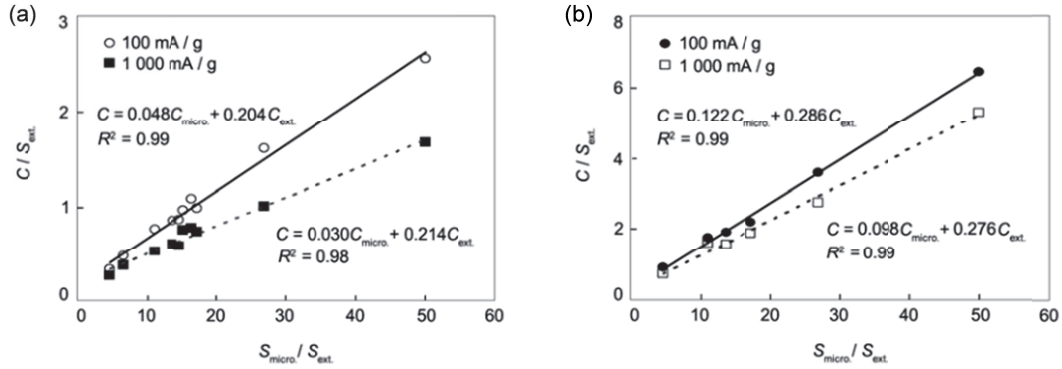


Figure I.11 : relation entre C/S_{ext} et S_{micro}/C_{ext} pour différents carbones activés et différentes densités de courant dans des électrolytes (a) organique et (b) aqueux, d'après la référence (17)

Zhou et al. ont étudié les effets du carbone activé et de l'électrolyte sur les performances de supercondensateurs (18). Ainsi les auteurs mettent en évidence l'importance de la mésoporosité pour obtenir une capacité élevée et de bonnes performances en puissance. Leur étude sur l'électrolyte porte sur sa compatibilité avec le carbone. Néanmoins il apparaît qu'en plus d'être stable électrochimiquement, il faut que l'électrolyte possède des ions avec une taille leur permettant de pénétrer dans les pores du carbone. Ruiz et al. ont d'ailleurs mené une étude sur l'accessibilité des ions de différents électrolytes aqueux en utilisant des tamis moléculaires de carbone (19). Ils constatent que les ions peuvent accéder aux micropores très étroits (0,5 nm) mais constatent bien un effet de tamisage lorsque le diamètre de l'ion est supérieur au diamètre moyen des pores, ce qui se traduit par un voltampérogramme triangulaire (Figure I.12).

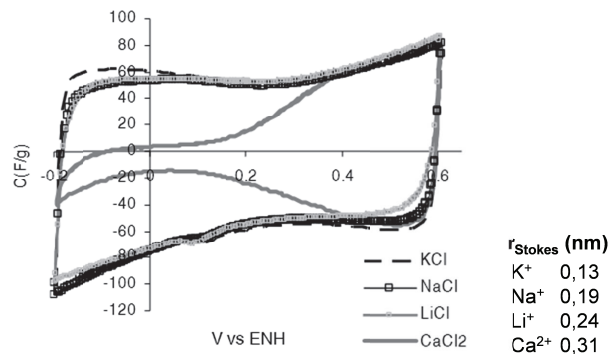


Figure I.12 : voltampérogrammes à 0,2 mV/s pour un tamis moléculaire de carbone (taille de pore moyenne inférieure à 0,48 nm) en utilisant différents électrolytes, d'après la référence (19)

Au vu de ces quelques publications, il est évident que la structure poreuse dans son ensemble (la surface spécifique, la taille des pores, leur distribution) ainsi que l'électrolyte utilisé vont impacter les performances du système. Or les carbones activés possèdent une porosité désordonnée. C'est pourquoi la recherche s'est axée sur la réalisation de carbones présentant une porosité contrôlée, et adaptée à l'électrolyte choisi.

1.3.1.2) Les carbones poreux obtenus par réplique

Il s'agit d'utiliser un gabarit qui possède une structure organisée : celui-ci est recouvert de carbone par CVD ou par imprégnation et carbonisation d'un précurseur. Après élimination du gabarit, la structure de carbone obtenue est une réplique inverse du gabarit de départ. Elle possède une porosité bien définie, avec une taille de pores homogène (Figure I.13 (20)).

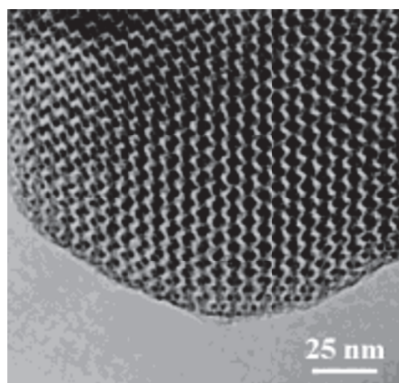


Figure I.13 : image TEM d'un carbone obtenu par réplique, d'après la référence (20)

Des silices avec une structure 2D (canaux parallèles) ou 3D (canaux interconnectés) peuvent servir de gabarit, les carbones obtenus présentent alors une porosité ordonnée (majoritairement mésoporeuse). De tels carbones ont été testés en milieux acide, alcalin et organique : leur capacité peut atteindre 200 F/g dans les électrolytes aqueux et 100 F/g dans les électrolytes organiques (21) (22). Jurewicz et al. (21) supposent que la création d'un réseau micro-mésoporeux avec une taille de pore moyenne autour de 3 nm permet de faciliter l'accès des ions à la surface active du carbone. Pourtant Sevilla et al. (23), qui ont testé 27 carbones mésoporeux obtenus par réplique en électrolytes aqueux et organique, concluent qu'ils ne présentent pas d'avantages évidents par rapport à des carbones activés dont la taille de pore moyenne est d'environ 1 nm. Liang et al. (24) ont créé des structures qui, en plus du réseau mésoporeux (autour de 3 nm), possèdent des chemins de transport de matière (CTM) d'environ 10 nm de diamètre. Cela permet de réduire la résistance (Figure I.14(a)) et donc d'améliorer la rétention de capacité à des vitesses de balayage importantes (Figure I.14(b)). Une capacité maximale de 130 F/g est atteinte en électrolyte aqueux.

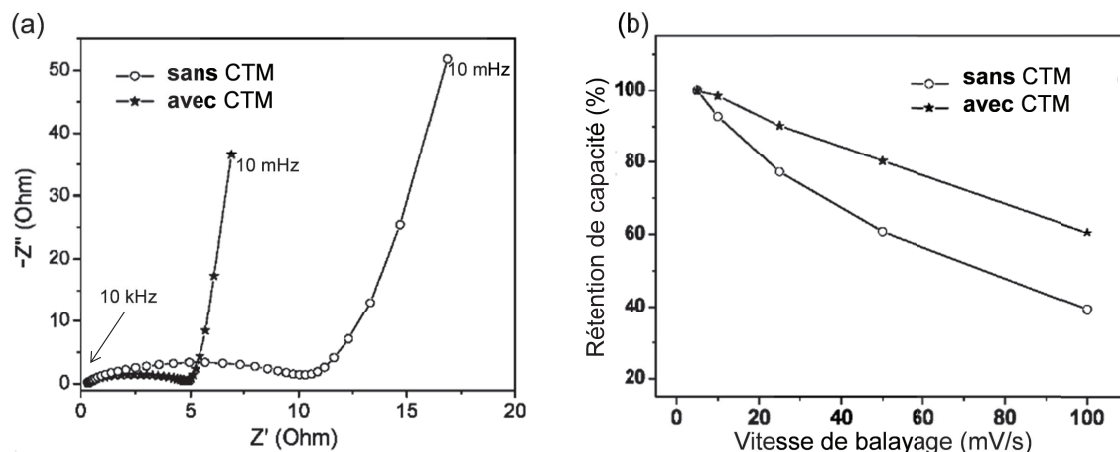


Figure I.14 : (a) diagramme de Nyquist et (b) rétention de capacité pour des carbones mésoporeux avec ou sans chemins de transport de matière (CTM), d'après la référence (24)

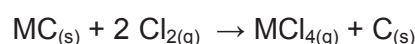
Le gabarit utilisé peut également être une structure de zéolite (25) (26) (27), dont les nano canaux remplis de précurseurs forment après carbonisation des micropores. Une capacité de 168 F/g a été atteinte en électrolyte organique pour un carbone dérivé de zéolite avec une taille de pore moyenne autour de 1,1 nm (25).

Enfin, Morishita et al. ont utilisé des particules d'oxyde de magnésium MgO pour former des carbones mésoporeux (28) (29) (30). L'oxyde de magnésium présente l'avantage de se dissoudre dans l'acide sulfurique dilué au lieu de l'acide fluorhydrique typiquement utilisé pour les gabarits en silice. Les carbones obtenus ont une capacité de 180 F/g en électrolyte aqueux et 100 F/g en électrolyte organique.

Au final les capacités obtenues ne sont pas largement supérieures à celles des carbones activés, pour un procédé de synthèse plus contraignant. De plus, d'après un article de revue de Nishihara et Kyotani, il semble que ces carbones obtenus par réplique permettent une augmentation de la densité de puissance mais pas de la densité d'énergie, limitation majeure des supercondensateurs à l'heure actuelle (31).

1.3.1.3) Les carbones dérivés de carbures

Les carbones dérivés de carbures (CDC) sont fabriqués à partir de carbures métalliques MC tels que le carbure de titane TiC, de zirconium ZrC, ou de silicium SiC. Les carbures sous forme de poudres sont chauffés entre 500 et 1000°C en présence de dichlore, les atomes métalliques réagissent alors selon la réaction :



Les atomes métalliques sont éliminés du réseau du précurseur, ce qui crée une structure carbonée poreuse (Figure I.15 (32)).

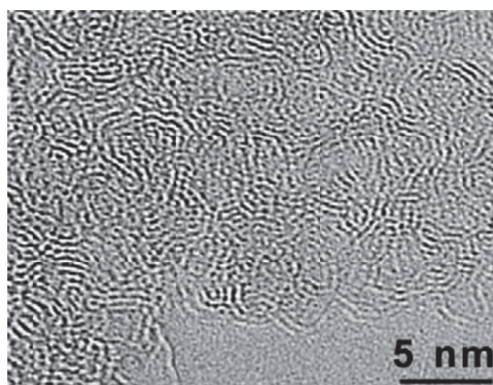


Figure I.15 : image TEM d'un carbone dérivé de carbure, d'après la référence (32)

Plus la température choisie est élevée (jusqu'à 1200°C), plus la surface spécifique et la taille moyenne des pores du matériau obtenu augmentent (9) (32) (33). Cela permet d'améliorer la constante de temps et de diminuer la résistance. En revanche c'est une température modérée, entre 550 et 800°C, qui permet d'obtenir une capacité maximale. En effet comme cela a été exposé dans la partie 2 de ce chapitre, ces conditions fournissent une taille de pore moyenne inférieure au nanomètre optimale car du même ordre de grandeur que les ions de l'électrolyte. Une valeur de capacité de 190 F/g a été obtenue dans un électrolyte aqueux pour un carbone dérivé de carbure de zirconium traité à 800°C. Cependant certains CDC présentant des distributions de taille de pore similaires ont des réponses en fréquence différentes, ce qui suggère que la forme des pores ou leur tortuosité entre également en considération (32).

I.3.1.4) Les aérogels

Un gel resorcinol-formaldéhyde (RF) est préparé par procédé sol-gel. Après polymérisation en présence de catalyseurs, le gel RF est séché puis carbonisé pour obtenir un aérogel de carbone (Figure I.16 (34)).

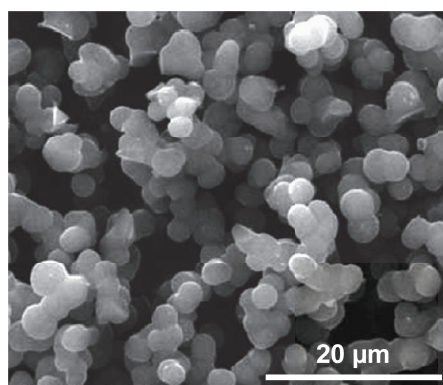


Figure I.16 : image MEB d'un aérogel de carbone, d'après la référence (34)

La nature du catalyseur et son ratio permettent de contrôler la structure poreuse de l'aérogel (35). Les aérogels de carbone ont une surface spécifique qui peut dépasser 1000 m²/g et ils possèdent de plus une assez bonne conductivité électronique de 25 à 100 S/cm, ce qui justifie leur intérêt en tant que matériau d'électrodes de supercondensateurs. Des capacités de 104 F/g (36) et 110 F/g (34) ont été mesurées dans des électrolytes aqueux. Des aérogels de carbone activés à 1000°C sous flux de CO₂ puis traités dans une solution de surfactant montrent une capacité (120 F/g) deux fois plus importante que celle de l'aérogel brut (37). La modification de la surface permet en effet d'améliorer sa mouillabilité par l'électrolyte organique. Liu et al. (38) ont aussi synthétisé des aérogels de carbone activés dont la capacité en électrolyte aqueux a atteint 216 F/g.

La littérature récente concernant l'utilisation d'aérogels dans les supercondensateurs semble s'orienter vers la création de structures composites incorporant des oxydes métalliques de cobalt (39), de manganèse (40), ou de nickel (41). Cependant le comportement de ces matériaux n'est plus purement capacitif mais pseudo-capacitif, ce qui se traduit par l'apparition de pics redox sur les voltampérogrammes.

1.3.1.5) Conclusion sur les carbones poreux

En définitive, l'optimisation des électrodes de carbone poreux repose sur :

- La considération de la porosité dans son ensemble (surface spécifique, taille et distribution des pores, forme des pores, tortuosité du matériau), en gardant à l'esprit que la capacité semble dépendre majoritairement des micropores.
- La considération du couple matériau carboné / électrolyte, pour que la taille des pores corresponde à la taille des ions.
- Une étude impliquant des mesures de capacité mais également de constante de temps et de résistance.

Ces contraintes liées à l'utilisation des carbones poreux ont mené à l'étude de matériaux qui se distinguent par une structure uni- ou bidimensionnelle plutôt que tridimensionnelle. En particulier depuis quelques années l'intérêt s'est porté sur l'utilisation de graphène ou de nanotubes de carbone en tant que matériaux carbonés pour les électrodes de supercondensateur : ils sont supposés offrir une surface spécifique intéressante et une très bonne conductivité.

I.3.2) Les nanotubes de carbone

L'avantage majeur des nanotubes de carbone est leur très bonne conductivité électronique, de 10^3 à 10^5 S/cm. Il faut toutefois différencier les nanotubes mono-paroi, qui offrent une meilleure conductivité que les nanotubes multi-parois mais sont plus chers, et présents en général sous forme d'un mélange de nanotubes métalliques et de nanotubes semi-conducteurs. Les nanotubes présentent une excellente réponse en fréquence (42) et leur surface spécifique peut atteindre $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ (43). Différentes formes ont été testées en tant que matériau d'électrode de supercondensateur. Une croissance directe des nanotubes de carbone sur le collecteur de courant permet de minimiser la résistance de contact, cependant ce point reste bloquant car en général les nanotubes sont simplement adsorbés à la surface. Une forêt de nanotubes de 50 nm de diamètre synthétisée directement sur une feuille de graphite fournit une capacité maximale de 153 F/g en électrolyte aqueux et 78 F/g en électrolyte organique (44). Zhang et al. (45) ont comparé des électrodes réalisées à partir d'une matrice de nanotubes alignés (Figure I.17), ou bien à partir de nanotubes enchevêtrés.

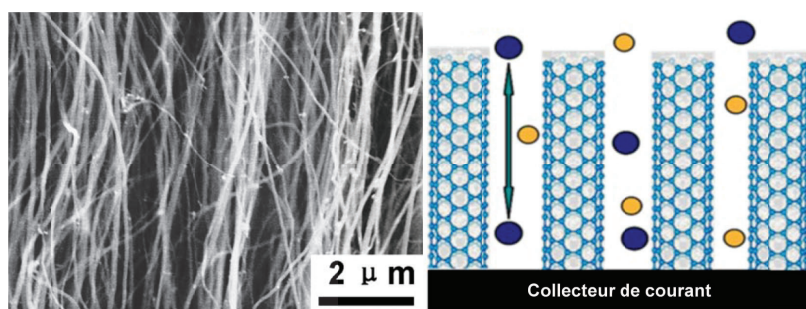


Figure I.17 : image MEB de nanotubes alignés et modèle schématique de l'accessibilité des ions, d'après la référence (45)

Des décharges à courant constant et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées dans un électrolyte liquide ionique ont montré que l'alignement des nanotubes permet d'obtenir une capacité plus importante et une résistance moindre car la régularité de la structure facilite l'accès des ions, tant que la densité du réseau n'est pas trop importante. Niu et al. (46) ont créé des films de nanotubes de carbone autosupportés qui sont utilisés directement en électrode, sans ajouter de collecteur de courant. Une densité d'énergie de 43 Wh/kg est atteinte et la densité de puissance maximale est estimée à 197 kW/kg . Izadi-Najafabadi et al. (47) ont fabriqué des électrodes chimiquement pures à base de nanotubes de carbone simple paroi sans fonction de surface et réalisées sans additif (ni liant, ni percolant électronique). Ces électrodes sont stables dans un électrolyte organique sur une fenêtre de 4 V. Des performances de 94 Wh/kg et 210 kW/kg sont annoncées.

Les nanotubes de carbone utilisés seuls permettent principalement d'atteindre d'importantes densités de puissance. De plus en plus, les nanotubes sont très utilisés dans des électrodes

composites (Figure I.18) au sein desquelles ils constituent un squelette conducteur électronique. Les composites synthétisés peuvent notamment comporter du graphène, des oxydes métalliques ou des polymères conducteurs (48) (49). On peut en particulier citer les électrodes pseudo-capacitives nanotubes/MnO₂, dont un état de l'art sera dressé ultérieurement.

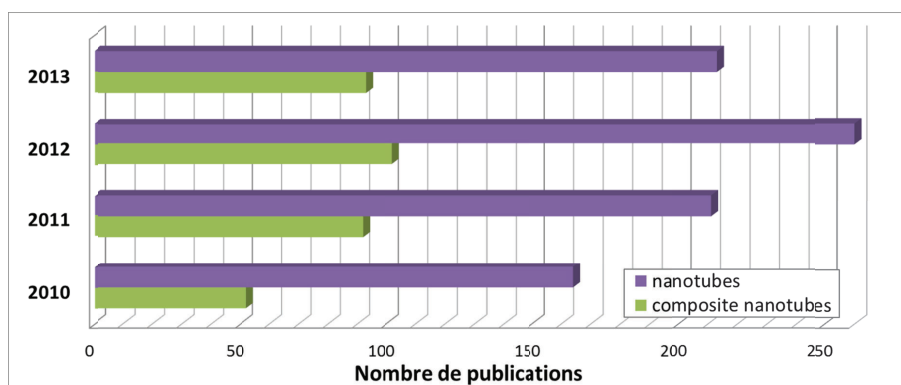


Figure I.18 : analyse bibliométrique effectuée sur la base de données Scopus sur les quatre dernières années concernant l'utilisation des nanotubes de carbone dans les supercondensateurs, avec ou sans le mot-clé « composite »

I.3.3) Le graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel constitué d'un plan d'atomes de carbone. Il possède des conductivités électronique et thermique excellentes, une très bonne résistance à la rupture et une surface spécifique importante (2630 m²/g). Le graphite est constitué d'un empilement de feuilles de graphène. La difficulté réside dans l'obtention de ces feuilles individuelles du fait des interactions de van der Waals qui se créent entre elles. La synthèse des feuillets de graphène fait souvent appel à une oxydation qui génère de l'oxyde de graphène, présentant une faible conductivité et de nombreux défauts. La réduction de l'oxyde de graphène est donc nécessaire, elle peut notamment être thermique ou chimique. Des outils d'assemblage ont également été développés pour limiter l'agrégation des feuillets de graphène, par exemple l'utilisation de nanomatériaux jouant le rôle d'espaceurs.

La première utilisation du graphène dans les supercondensateurs date de 2008 (50). Il s'agit de graphène modifié chimiquement, dont les feuilles (Figure I.19(a)) se regroupent en particules d'environ 20 µm (Figure I.19(b)). La surface spécifique mesurée est de 705 m²/g et les capacités atteintes en électrolytes aqueux et organiques sont respectivement de 135 et 99 F/g.

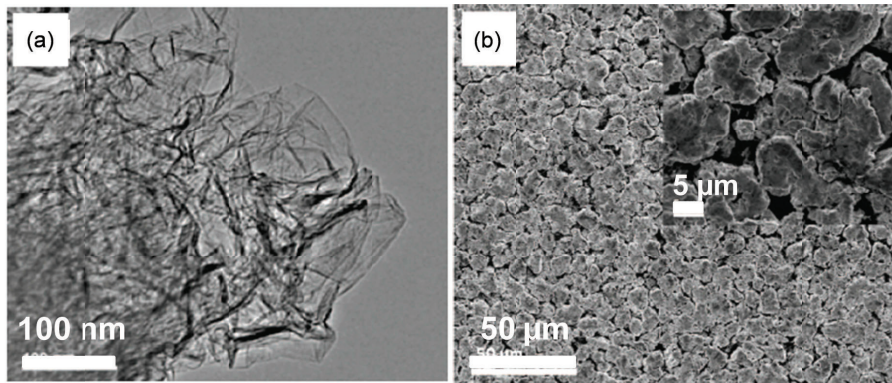


Figure I.19 : images MEB du graphène modifié chimiquement (a) feuille isolée et (b) particules formées de plusieurs feuilles, d'après la référence (50)

L'augmentation de la surface spécifique était nécessaire pour améliorer les performances de ces systèmes. Xu et al. (51) ont préparé par un procédé hydrothermal un auto-assemblage d'oxyde de graphène réduit présentant une surface de $964 \text{ m}^2/\text{g}$ et une capacité de 152 F/g en électrolyte aqueux. Yang et al. (52) ont réalisé des films de graphène solvatés auto-empilés. Ils ont été testés en électrolyte aqueux et une capacité de 215 F/g a été atteinte. Zhu et al. (53) ont fait subir à de l'oxyde de graphène un traitement micro-ondes puis une activation par KOH. Cette dernière étape permet de générer une structure poreuse tridimensionnelle. Le choix de la température d'activation et du ratio KOH/oxyde de graphène permet d'ajuster la surface spécifique de 760 jusqu'à $3100 \text{ m}^2/\text{g}$. Une capacité de 166 F/g est maintenue pour des densités de courant entre $1,4$ et $5,7 \text{ A/g}$. Zhang et al. (54) ont obtenu des films autosupportés flexibles avec une surface spécifique de $2400 \text{ m}^2/\text{g}$ et une conductivité de 5880 S/m . Ainsi une densité de puissance de 500 kW/kg a pu être atteinte pour une capacité de 120 F/g et une densité d'énergie de 26 Wh/kg . Miller et al. (55) ont synthétisé des nanofeuilles de graphène directement sur le collecteur de courant. Leur orientation verticale, perpendiculaire au collecteur (Figure I.20) fournit une surface spécifique de $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ et permet de minimiser les résistances. Les supercondensateurs fabriqués possèdent ainsi une constante de temps inférieure à $200 \mu\text{s}$.

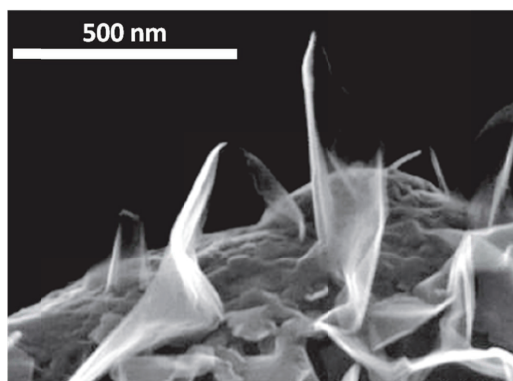


Figure I.20 : image MEB des nanofeuilles de graphène, grossissement x100000, d'après la référence (55)

Toujours dans une optique d'augmentation de la surface spécifique, des nanomatériaux « espaceurs » peuvent être ajoutés afin d'empêcher le rapprochement des feuillets de graphène. Parmi ces nanomatériaux on peut citer les particules de noir de carbone (56) ou de nanodiamant (57), avec lesquelles la capacité atteinte se situe autour de 140 F/g. Des nanotubes de carbone peuvent jouer le rôle de piliers séparant assez efficacement les feuillets et permettant d'obtenir une capacité de 385 F/g (58).

L'introduction d'hétéroatomes a été envisagée pour améliorer les performances des supercondensateurs à base de graphène, le développement de la surface spécifique n'étant pas suffisant pour augmenter de façon considérable la capacité des matériaux. Jeong et al. (59) ont proposé l'utilisation de graphène dopé à l'azote. L'enrichissement est réalisé dans un plasma azote, il permet de multiplier par 4 la capacité (280 F/g sont atteints) par rapport à du graphène pur (69 F/g). Zhao et al. (60) ont choisi un traitement hydrothermal utilisant du pyrrole comme source d'azote, le matériau obtenu atteint une capacité particulièrement élevée de 484 F/g. L'intérêt du dopage à l'azote a été mis en évidence, mais l'origine de ce gain de capacité n'a pas encore été clairement explicitée.

Pour plus de détails sur l'utilisation du graphène dans les supercondensateurs on peut se reporter à l'article de revue de Chen et al. (61).

I.4) Systèmes hybrides

I.4.1) Principe

Cette partie de l'étude bibliographique fait l'état de l'art des systèmes qui utilisent d'une part une électrode capacitive de supercondensateur à base de carbone activé, et d'autre part une électrode de batterie avec un matériau d'insertion des ions lithium. Ces systèmes qui combinent les deux technologies sont souvent appelés supercondensateurs hybrides, ou encore Lithium-Ion Capacitors (LICs). Ils doivent permettre d'atteindre une densité d'énergie bien supérieure à celle des systèmes symétriques classiques car :

- la capacité du système hybride est plus importante. En effet en considérant un système symétrique avec deux électrodes chacune de capacité C , la capacité du système est $\frac{C}{2}$. En revanche avec un système hybride comportant une seule électrode capacitive (limitante), la capacité du système est C .
- un choix judicieux du matériau d'insertion doit mener à une tension de cellule plus importante.

Un comparatif rapide des supercondensateurs symétriques et hybrides est donné dans le tableau I.3.

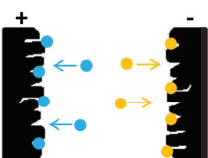
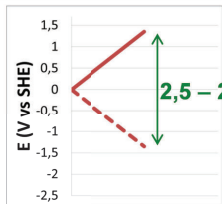
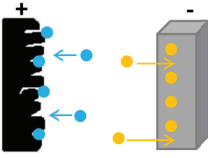
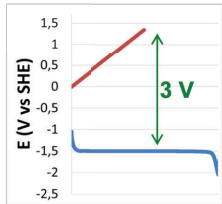
	Schéma	Capacité du système	Allure des profils de tension
Système symétrique Carbone/carbone		$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}$	
Système hybride Carbone/matériau d'insertion		$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{capacitive}}} = \frac{1}{C_+}$	

Tableau I.3 : comparatif des supercondensateurs symétriques et hybrides

I.4.2) Panorama des supercondensateurs hybrides

Des matériaux de cathode de batterie lithium-ion à haut potentiel, tels que le $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, ont été testés dans la littérature (62). L'inconvénient majeur de ce type de matériaux est que le plateau de potentiel qui correspond à l'insertion des ions Li^+ est supérieur à $4,5\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$, ce qui pose des problèmes de stabilité de l'électrolyte, en particulier des carbonates communément utilisés en tant que solvants.

Le graphite a également été étudié, cette fois en tant que matériau d'électrode négative (63) (64) (65). A l'heure actuelle il est utilisé dans des supercondensateurs hybrides commerciaux, comme par exemple la série Ultimo (1100 à 3300 F) de la société JSR Micro. Pourtant le graphite présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, il faut préalablement intercaler le graphite avec du lithium. Du fait de la nature très réductrice de ces atomes de lithium intercalés, une couche passive se forme à la surface du graphite, il s'agit de la SEI (Solid Electrolyte Interphase), qui nécessite quelques cycles de formation et consomme du lithium de façon irréversible. L'insertion du lithium se fait entre les feuillets du matériau, au cours du cyclage, surtout à fort régime, le graphite a donc tendance à s'exfolier. De plus à cause de son très bas potentiel d'insertion (inférieur à $0,5 \text{ V}_{\text{Li/Li+}}$) il présente un risque de dépôt de lithium métal, des dendrites peuvent alors croître et court-circuiter la cellule en particulier à fort régime et basse température. Enfin, le graphite nécessite l'utilisation de collecteurs de courant en cuivre, plus lourds et plus chers que ceux en aluminium.

Ainsi il apparaît que pour être judicieux, le choix du matériau doit se faire en considérant la valeur de potentiel du plateau d'insertion ainsi que la tension de cellule qui sera atteinte par le système hybride. En effet l'énergie du système dépend du carré de cette tension. Les matériaux d'insertion des ions Li^+ présentent un profil de cyclage avec un plateau de potentiel, les électrodes capacitives de carbone activé ont un profil triangulaire (Figure I.21).

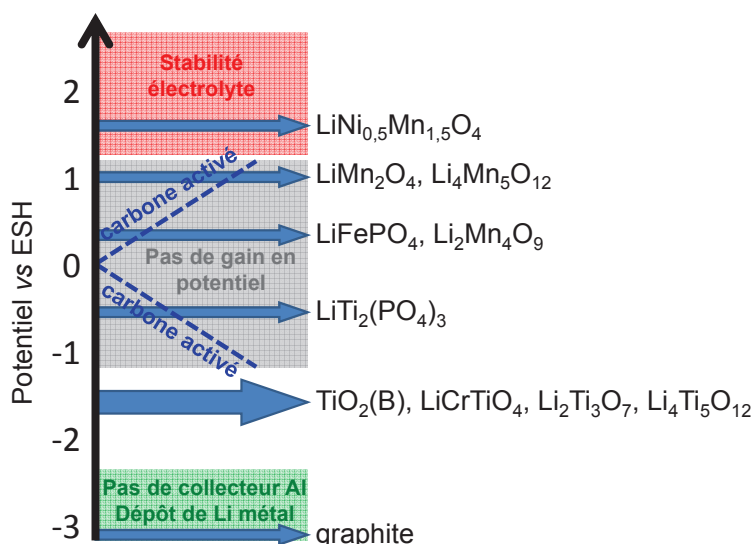


Figure I.21 : potentiels de différents matériaux d'insertion des ions Li^+ , et de deux électrodes de carbone activé en configuration symétrique, par rapport à l'ESH

A partir de ce schéma, on constate :

- Qu'avec la réalisation de systèmes hybrides utilisant une positive de batterie, le problème de la stabilité de l'électrolyte se pose rapidement si l'on cherche à augmenter la tension de la cellule.
- Que des matériaux dont le plateau se situe globalement entre -1,3 et 1,3 V_{/ESH} utilisés face à du carbone activé n'apportent aucun gain concernant la tension de cellule, et génèrent même a contrario une diminution de celle-ci. C'est le cas pour le LiTi₂(PO₄)₃ (66), le Li₄Mn₅O₁₂ (67), le Li₂Mn₄O₉ (68), le LiFePO₄ (69) ou encore le LiMn₂O₄ (70).
- Que des matériaux avec un plateau de potentiel trop bas tels que le graphite empêchent l'utilisation de collecteurs de courant en aluminium et présentent un risque de dépôt de lithium métal.

Au final les matériaux les plus prometteurs semblent être des matériaux d'anode qui insèrent les ions Li⁺ entre -2,5 et -1,3 V_{/ESH}, c'est-à-dire entre 0,5 et 1,7 V_{/Li/Li+}. Le Li₂Ti₃O₇ insère le lithium de façon réversible autour de 1,4 V_{/Li/Li+} (71). Le système hybride réalisé cycle entre 1 et 3 V, dans un électrolyte à base de LiPF₆ et de carbonates. La capacité théorique du Li₂Ti₃O₇ est de 235 mAh/g, mais la valeur mesurée par les auteurs à un régime de 1C n'est que de 150 mAh/g, le matériau n'est donc exploité qu'en partie. Le LiCrTiO₄ a été étudié, également dans un électrolyte LiPF₆/carbonates, sa capacité est de 160 mAh/g et son palier se situe autour de 1,6 V_{/Li/Li+} (72) (73). Le TiO₂(B) insère les ions lithium environ au même potentiel, pour une capacité de 120 mAh/g, toujours dans le même type d'électrolyte (74).

Cependant l'oxyde lithié le plus cité dans la littérature pour une utilisation en supercondensateur hybride est le Li₄Ti₅O₁₂. En effet ce matériau d'anode de batterie lithium-ion possède un palier de potentiel autour de 1,55 V_{/Li/Li+}, une capacité réversible autour de 160 mAh/g, une expansion volumique quasiment nulle lors de l'insertion et un bon comportement en puissance. Un état de l'art de ces systèmes carbone activé / Li₄Ti₅O₁₂ est présenté en introduction du chapitre III.

I.5) Pseudo-capacité

Les précédentes parties de cette étude bibliographique ont présenté des électrodes de supercondensateur faisant intervenir un stockage de l'énergie :

- capacitif, pour les carbones poreux et les nanotubes de carbone,
- ou faradique, pour les matériaux d'insertion des ions lithium tels que le graphite et les oxydes lithiés de type spinelle.

Il existe également une troisième classe de matériaux qui peuvent être utilisés dans les électrodes de supercondensateurs et qui sont qualifiés de pseudo-capacitifs.

I.5.1) Principe

Les matériaux pseudo-capacitifs ne constituent pas des électrodes bloquantes : leur surface est le siège de réactions rédox réversibles et rapides, ce qui permet d'augmenter la capacité du matériau par rapport à un stockage de charge dans la double couche uniquement. La pseudo-capacité a été définie par Conway (75) lorsque l'évolution de la charge en fonction du potentiel correspond à un comportement capacitif, bien qu'elle soit d'origine faradique (Figure I.22 (76)).

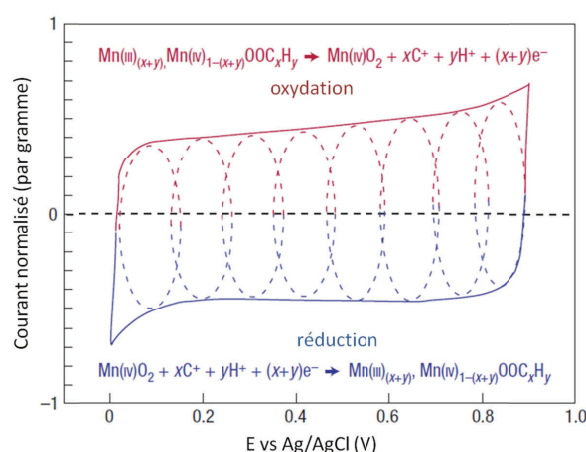


Figure I.22 : voltampérométrie cyclique d'un matériau pseudo-capacitif (MnO_2) montrant schématiquement les multiples réactions rédox successives (en pointillés) qui mènent au stockage pseudo-capacitif, d'après la référence (76)

Les matériaux pseudo-capacitifs se divisent typiquement en deux catégories : les polymères conducteurs et les oxydes métalliques.

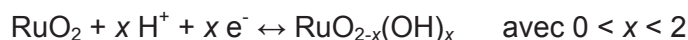
En 1977, la conductivité électronique du poly(acétylène) par dopage est mise en évidence, et de nombreux autres polymères conducteurs ont été synthétisés depuis. Le dopage provient d'un échange électronique entre les chaînes du polymère et les anions (dopage -p) ou les cations (dopage -n) de l'électrolyte. Les systèmes réalisés à partir de polymères conducteurs se répartissent alors en trois principaux types (Tableau I.4 (77)).

	Type I	Type II	Type III
Electrode positive	Polymère -p Exemple : polyaniline	Polymère -p Exemple : polythiophène	Polymère -p Exemple : PFPT
Electrode négative	Polymère -p Exemple : polyaniline identique	Polymère -p Exemple : polypyrrole différent	Polymère -n Exemple : PFPT identique
Etat chargé			
En décharge			
Etat déchargé			
— courbe de potentiel à l'état chargé → dédopage			

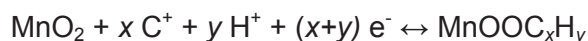
Tableau I.4 : principe de fonctionnement des trois types de supercondensateurs à base de polymères conducteurs, d'après la référence (77)

Les types I et II utilisent pour les deux électrodes des polymères (identiques ou différents) avec un dopage -p, ce qui mène au final à une plage de potentiel de fonctionnement assez limitée. Le type III utilise un même polymère à la négative et à la positive, mais qui peut subir un dopage -p à la positive et -n à la négative. Une différence de potentiel de 3 V peut être atteinte et c'est donc la configuration qui offre les densités d'énergie les plus élevées. Toutefois la cyclabilité des polymères conducteurs est limitée. En effet l'intercalation et la dé-intercalation d'ions lors du dopage et du dé-dopage induisent des modifications structurales qui dégradent rapidement le matériau, typiquement en quelques milliers de cycles.

Les oxydes métalliques constituent la seconde catégorie de matériaux pseudo-capacitifs. Il s'agit généralement d'oxydes de métaux de transition, les plus répandus étant l'oxyde de ruthénium RuO_2 , qui subit une électro-adsorption de protons à sa surface selon l'équation :



et l'oxyde de manganèse MnO_2 , qui réagit avec les protons et les cations (K^+ , Na^+ , Li^+ ...) de l'électrolyte :



La plupart des oxydes métalliques fonctionnent dans des électrolytes aqueux, ce qui représente un avantage en termes de conductivité, de coût, de sécurité et de facilité de mise en œuvre.

I.5.2) Panorama des systèmes avec électrodes pseudo-capacitives

I.5.2.1) Polymères conducteurs

Les principaux polymères conducteurs utilisés dans les supercondensateurs sont la polyaniline (PAni), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et plusieurs de ses dérivés.

Selon le procédé de synthèse, la morphologie du polymère et les caractéristiques de l'électrode, la capacité de la polyaniline a été mesurée entre 44 et 270 mAh/g (78). Ryu et al. (79) ont mesuré une capacité de 107 F/g pour de la polyaniline dopée avec LiPF_6 , elle chute à 84 F/g après 9000 cycles. Un système asymétrique polyaniline / carbone activé a été réalisé (80) avec des performances de 380 F/g, 18 Wh/kg, 1,25 kW/kg et une durée de vie de 4000 cycles de voltampérométrie cyclique.

Le polypyrrole présente une importante capacité volumique de 400 à 500 F/cm³. Cependant le matériau est généralement dense ce qui limite la capacité massique, en particulier pour des électrodes épaisses (81). Hashmi et al. (82) ont fabriqué un supercondensateur tout solide avec une capacité atteignant 84 F/g, stable sur un millier de cycles et délivrant une densité d'énergie de 12 Wh/kg.

Le polythiophène et ses dérivés peuvent subir un dopage -p ou -n. L'état de dopage -n est plus difficile à atteindre, moins stable et moins conducteur que l'état dopé -p mais des supercondensateurs de type III peuvent tout de même être réalisés (83). des systèmes asymétriques ont été étudiés, ils comportent une électrode négative de carbone et une positive à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (84), de poly(3-(4-fluorophényl)thiophène) (85) ou de poly(3-méthylthiophène) (86).

Au final à cause de leur très faible durée de vie, l'utilisation des polymères conducteurs dans les supercondensateurs n'est plus très prisée à l'heure actuelle.

1.5.2.2) Oxydes métalliques

L'oxyde de ruthénium RuO_2 a été très largement étudié, il présente en effet de nombreux avantages : une capacité théorique élevée de 1358 F/g, trois degrés d'oxydation distincts accessibles sur une fenêtre de potentiel de 1,2 V, une bonne conductivité électronique de 3.10^2 S/cm , une bonne stabilité thermique, une bonne cyclabilité et un bon comportement à des régimes de cyclage importants (87) (88). En pratique, la capacité du RuO_2 amorphe atteint 720 F/g dans de l'acide sulfurique H_2SO_4 (89). Par la suite, des nanostructures de RuO_2 ont été créées : en développant ainsi la surface spécifique et en facilitant l'accès des ions, des valeurs de capacité plus élevées (jusqu'à 1300 F/g) ont été atteintes (87). Toutefois, à cause de son coût très élevé et de sa toxicité (caractère irritant) l'oxyde de ruthénium ne représente pas un choix viable à échelle industrielle.

D'autres oxydes apparaissent dans la littérature de façon plus épisodique, tels que l'oxyde de fer Fe_3O_4 (90) ou l'oxyde de nickel NiO (91).

Finalement l'alternative la plus répandue ces dernières années est l'utilisation du dioxyde de manganèse MnO_2 . Sa capacité théorique est de 1370 F/g, son coût est modéré et sa toxicité est faible (92). Il suscite un intérêt croissant depuis l'article de Goodenough et al. qui révèle son comportement électrochimique dans une solution de chlorure de potassium (93). Le MnO_2 existe sous diverses structures cristallographiques, qui vont posséder des performances électrochimiques différentes (Figure I.23 (94)).

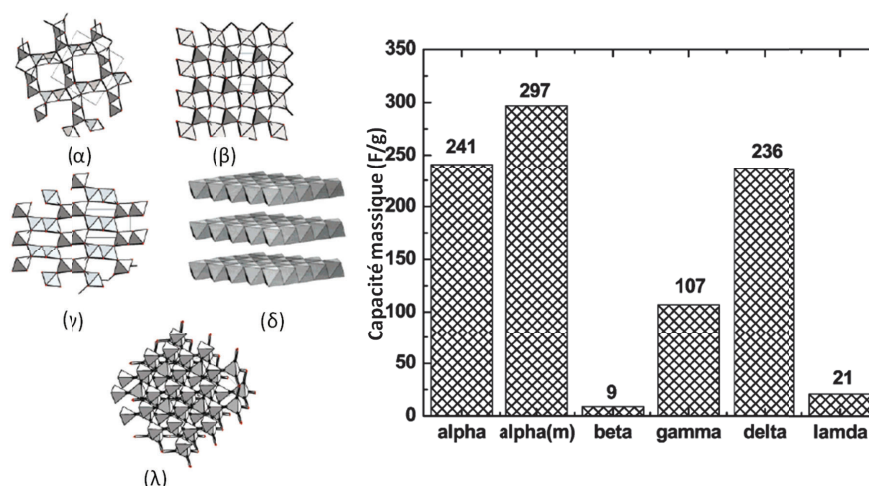


Figure I.23 : structures et capacités massiques (dans Na_2SO_4 0,1M entre 0 et 1 V_{ECS}) des phases cristallographiques α , β , γ , δ et λ du MnO_2 , d'après la référence (94)

L'inconvénient majeur du matériau est sa faible conductivité électronique (10^{-6} S/cm). Pour pallier ce problème une solution possible est la réalisation d'électrodes composites, avec des nanotubes de carbone par exemple. Une étude bibliographique portant sur les électrodes de supercondensateur composites à base de MnO_2 est présentée au début du chapitre IV.

I.6) Conclusion

Ce chapitre résume en premier lieu le contexte de l'étude et présente les supercondensateurs symétriques carbone activé / carbone activé, leur fonctionnement, les grandeurs associées ainsi que leurs limitations, en particulier en termes de densité d'énergie.

L'étude bibliographique dresse ensuite un état de l'art de matériaux d'électrode autres que le carbone activé : des matériaux carbonés, poreux ou non, des matériaux faradiques qui insèrent le lithium ou encore des matériaux pseudo-capacitifs. Elle légitime le choix de l'utilisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et du MnO_2 qui vont permettre d'augmenter la capacité et/ou la tension de fonctionnement du système et donc sa densité d'énergie. Toutefois, une forte densité de puissance et une grande cyclabilité restent les caractéristiques premières d'un supercondensateur et ne pourront être sacrifiées. Pour cela les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne conductivité, les réactions de transfert de charge doivent être réversibles et rapides et les modifications structurales faibles.

Des états de l'art spécifiques à chacun des matériaux se trouvent au début des chapitres concernés. Mais tout d'abord le chapitre II présente les techniques de caractérisation et les méthodes électrochimiques utilisées au cours de ces travaux de thèse.

I.7)Bibliographie

1. **Winter, M et Brodd, R J.** 2004, Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 4245-4270.
2. **Tarascon, J-M et Armand, M.** 2001, Nature, Vol. 414, pp. 359-367.
3. **Frackowiak, E, Abbas, Q et Béguin, F.** 2013, Journal of energy Chemistry, Vol. 22, pp. 226-240.
4. **Li, X et Wei, B.** 2013, Nano Energy, Vol. 2, pp. 159-173.
5. **Becker, H.** *Low voltage electrolytic capacitor.* US2800616 1957.
6. **Rightmire, R A.** *Electrical energy storage apparatus.* US3288641 1966.
7. **Miller, J.** Autumn 2007, Batteries & Energy Storage Technology, pp. 61-78.
8. **Zhang, L L et Zhao, X S.** 2009, Chemical Society Reviews, Vol. 38, pp. 2520-2531.
9. **Chmiola, J, et al.** 2006, Science, Vol. 313, pp. 1760-1763.
10. **Huang, J, Sumpter, B G et Meunier, V.** 2008, Chemistry - A European Journal, Vol. 14, pp. 6614-6626.
11. **Merlet, C, et al.** 2012, Nature Materials, Vol. 11, pp. 306-310.
12. **Chmiola, J, et al.** 2008, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 47 (18), pp. 3392-3395.
13. **Simon, P et Gogotsi, Y.** 2013, Accounts of Chemical Research, Vol. 46 (5), pp. 1094-1103.
14. **Qu, D et Shi, H.** 1998, Journal of Power Sources, Vol. 74, pp. 99-107.
15. **Barbieri, O, et al.** 2005, Carbon, Vol. 43, pp. 1303-1310.
16. **Centeno, T A et Stoeckli, F.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 154, pp. 314-320.
17. **Wang, L-H, Toyoda, M et Inagaki, M.** 2008, New Carbon Materials, Vol. 23 (2), pp. 111-115.
18. **Zhou, S-Y, et al.** 2007, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 17, pp. 1328-1333.
19. **Ruiz, V, et al.** 2008, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 110, pp. 431-435.
20. **Ryoo, R, et al.** 2001, Advanced Materials, Vol. 13 (9), pp. 677-681.
21. **Jurewicz, K, et al.** 2004, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 65, pp. 287-293.
22. **Frackowiak, E, et al.** 2006, Electrochimica Acta, Vol. 51, pp. 2209-2214.
23. **Sevilla, M, et al.** 2007, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 3207-3215.

24. **Liang, Y, et al.** 2010, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12, pp. 10842-10845.
25. **Nishihara, H, et al.** 2009, Chemistry - A European Journal, Vol. 15 (21), pp. 5355-5363.
26. **Portet, C, et al.** 2009, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 156 (1), pp. A1-A6.
27. **Wang, H, et al.** 2009, Carbon, Vol. 47, pp. 2259-2268.
28. **Morishita, T, et al.** 2006, Carbon, Vol. 44, pp. 2360-2367.
29. **Fernandez, J A, et al.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 175, pp. 675-679.
30. **Morishita, T, et al.** 2010, Carbon, Vol. 48, pp. 2690-2707.
31. **Nishihara, H et Kyotani, T.** 2012, Advanced Materials, Vol. 24, pp. 4473-4498.
32. **Chmiola, J, et al.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 158, pp. 765-772.
33. **Largeot, C, et al.** 2008, Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, pp. 2730-2731.
34. **Li, J, et al.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 158, pp. 784-788.
35. **Horikawa, T, Hayashi, J et Muroyama, K.** 2004, Carbon, Vol. 42, pp. 1625-1633.
36. **Li, W, Reichenauer, G et Fricke, J.** 2002, Carbon, Vol. 40, pp. 2955-2959.
37. **Wei, Y-Z, et al.** 2005, Journal of Power Sources, Vol. 141, pp. 386-391.
38. **Liu, D, et al.** 2012, Acta Physico-Chimica Sinica, Vol. 28 (04), pp. 843-849.
39. **Wang, X, et al.** 2011, Synthetic Metals, Vol. 161, pp. 1725-1730.
40. **Lee, Y J, et al.** 2012, Current Applied Physics, Vol. 12, pp. 1074-1080.
41. **Wang, X, et al.** 2013, Journal of Power Sources, Vol. 224, pp. 317-323.
42. **Du, C et Pan, N.** 2006, Nanotechnology, Vol. 17, pp. 5314-5318.
43. **Byl, O, Liu, J et Yates, J T.** 2005, Langmuir, Vol. 21, pp. 4200-4204.
44. **Chen, J H, et al.** 2002, Carbon, Vol. 40, pp. 1193-1197.
45. **Zhang, H, et al.** 2008, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155 (2), pp. K19-K22.
46. **Niu, Z, et al.** 2011, Energy & Environmental Science, Vol. 4, pp. 1440-1446.
47. **Izadi-Najafabadi, A, et al.** 2010, Advanced Materials, Vol. 22, pp. E235-E241.
48. **Ghosh, A et Lee, Y H.** 2012, ChemSusChem, Vol. 5, pp. 480-499.
49. **Jiang, H, Lee, P S et Li, C.** 2013, Energy & Environmental Science, Vol. 6, pp. 41-53.
50. **Stoller, M D, et al.** 2008, Nano Letters, Vol. 8 (10), pp. 3498-3502.

51. **Xu, Y, et al.** 2010, ACS Nano, Vol. 4 (7), pp. 4324-4330.
52. **Yang, X, et al.** 2011, Advanced Materials, Vol. 23, pp. 2833-2838.
53. **Zhu, Y, et al.** 2011, Science, Vol. 332, pp. 1537-1541.
54. **Zhang, L L, et al.** 2012, Nano Letters, Vol. 12, pp. 1806-1812.
55. **Miller, J R, Outlaw, R A et Holloway, B C.** 2010, Science, Vol. 329, pp. 1637-1639.
56. **Wang, G, et al.** 2012, Small, Vol. 8, pp. 452-459.
57. **Sun, Y Q, et al.** 2011, Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, pp. 7154-7160.
58. **Fan, Z, et al.** 2010, Advanced Materials, Vol. 22, pp. 3723-3728.
59. **Jeong, H M, et al.** 2011, Nano Letters, Vol. 11, pp. 2472-2477.
60. **Zhao, Y, et al.** 2012, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 51, pp. 11371-11375.
61. **Chen, J, Li, C et Shi, G.** 2013, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 4, pp. 1244-1253.
62. **Wu, H, Venkateswara Rao, Ch et Rambabu, B.** 2009, Materials Chemistry and Physics, Vol. 116, pp. 532-535.
63. **Khomenko, V, Raymundo-Pinero, E et Béguin, F.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 177, pp. 643-651.
64. **Sivakkumar, S R, Nerkar, J Y et Pandolfo, A G.** 2010, Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 3330-3335.
65. **Sivakkumar, S R et Pandolfo, A G.** 2012, Electrochimica Acta, Vol. 65, pp. 280-287.
66. **Luo, J-Y et Xia, Y-Y.** 2009, Journal of Power Sources, Vol. 186, pp. 224-227.
67. **Kim, H, et al.** 2010, Physica Scripta, Vol. T139. 014053.
68. **Hao, Y-J, Wang, L et Lai, Q-Y.** 2011, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 15 (9), pp. 1901-1907.
69. **Krause, A, et al.** 2011, Journal of Power Sources, Vol. 196 (20), pp. 8836-8842.
70. **Wang, Y-G et Xia, Y-Y.** 2005, Electrochemistry Communications, Vol. 7 (11), pp. 1138-1142.
71. **Chen, F, et al.** 2005, Electrochimica Acta, Vol. 51, pp. 61-65.
72. **Venkateswara Rao, Ch et Rambabu, B.** 2010, Solid State Ionics, Vol. 181, pp. 839-843.
73. **Aravindan, V, Chuiling, W et Madhavi, S.** 2012, Journal of Materials Chemistry, Vol. 22. 16026.
74. **Brousse, T, et al.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 158, pp. 571-577.

75. **Conway, B E, Birss, V et Wojtowicz, J.** 1997, Journal of Power Sources, Vol. 66, pp. 1-14.
76. **Simon, P et Gogotsi, Y.** 2008, Nature Materials, Vol. 7, pp. 845-854.
77. **Lassègues, J-C.** 2001, Techniques de l'Ingénieur. D3334.
78. **Sivakkumar, S R et Saraswathi, R.** 2004, Journal of Power Sources, Vol. 137, pp. 322-328.
79. **Ryu, K S, et al.** 2002, Journal of Power Sources, Vol. 103, pp. 305-309.
80. **Park, J H et Park, O O.** 2002, Journal of Power Sources, Vol. 111, pp. 185-190.
81. **Snook, G A, et al.** 2007, Electrochemistry Communications, Vol. 9, pp. 83-88.
82. **Hashmi, S A, et al.** 1998, Polymer International, Vol. 47, pp. 28-33.
83. **Arbizzani, C, Mastragostino, M et Meneghello, L.** 1995, Electrochimica Acta, Vol. 40, pp. 2223-2228.
84. **Ryu, K S, et al.** 2004, Electrochimica Acta, Vol. 50, pp. 843-847.
85. **Laforgue, A, et al.** 2001, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, pp. A1130-A1134.
86. **Di Fabio, A, et al.** 2001, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, pp. A845-A850.
87. **Wang, G, Zhang, L et Zhang, J.** 2012, Chemical Society Reviews, Vol. 41, pp. 797-828.
88. **Yu, G, et al.** 2013, Nano Energy, Vol. 2, pp. 213-234.
89. **Zheng, J P, Cygan, P J et Jow, T R.** 1995, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 142, pp. 2699-2703.
90. **Cottineau, T, et al.** 2006, Applied Physics A, Vol. 82, pp. 599-606.
91. **Wang, D-W, Li, F et Cheng, H-M.** 2008, Journal of Power Sources, Vol. 185, pp. 1563-1568.
92. **Bélanger, D, Brousse, T et Long, J W.** 2008, Electrochemical Society Interfaces, Vol. 17, pp. 49-52.
93. **Lee, H Y et Goodenough, J B.** 1999, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 144, pp. 220-223.
94. **Devaraj, S et Munichandraiah, N.** 2008, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, pp. 4406-4417.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1)Caractérisation physico-chimique

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser les poudres et les électrodes (Figure II.1). Elles donnent accès à des informations complémentaires. Pour les poudres, une mesure de la surface spécifique est réalisée par adsorption d'azote et application de la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET), et la taille des particules est estimée par granulométrie laser. La morphologie des poudres et des surfaces d'électrodes est observée au microscope électronique à balayage (MEB), leur phase cristalline est analysée par diffraction des rayons X (DRX). Enfin, la porosité des électrodes est déterminée à partir de la densité mesurée dans un pycnomètre à hélium.

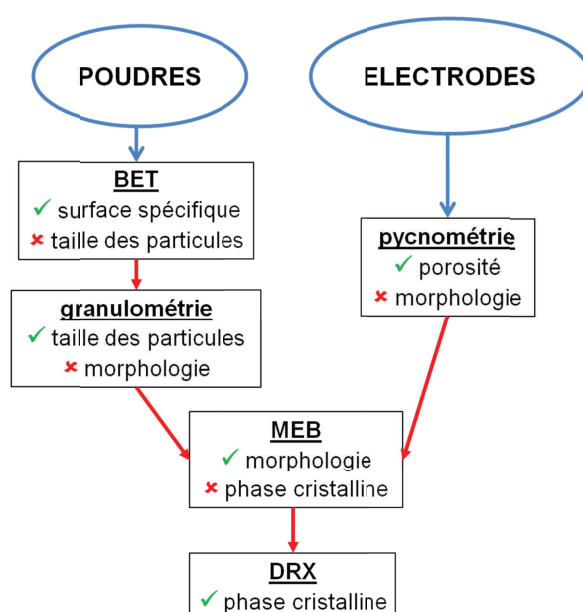


Figure II.1 : techniques de caractérisation physico-chimique utilisées

II.1.1)La mesure de surface spécifique

On utilise l'adsorption physique de molécules d'azote pour déterminer la surface spécifique du matériau (en m^2/g). Cette mesure permet d'estimer la surface du matériau qui pourra être utilisée, par exemple lors de la formation de la double couche électrochimique. C'est pourquoi elle est particulièrement répandue pour caractériser les carbones activés. En effet ces derniers sont des matériaux très poreux et une surface spécifique trop réduite mène à une capacité faible (1). L'appareil utilisé est un Tristar II, Micromeritics (Figure II.2).



Figure II.2 : appareil de mesure de la surface spécifique

La théorie Brunauer-Emmett-Teller (1938) est appliquée. Elle envisage la formation de multicouches avant que la monocouche d'adsorbat en surface du matériau ne soit complète. Des hypothèses sont faites, notamment qu'il n'existe pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption et que la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche. Le rapport Θ est défini par :

$$\Theta = \frac{n^a}{n_m^a}$$

où n^a est la quantité d'azote adsorbée et n_m^a la quantité nécessaire pour constituer la monocouche. Ce rapport varie linéairement pour des pressions relatives p/p_0 inférieures à 0,35, et ce quel que soit le nombre N de couches adsorbées (Figure II.3 (2)).

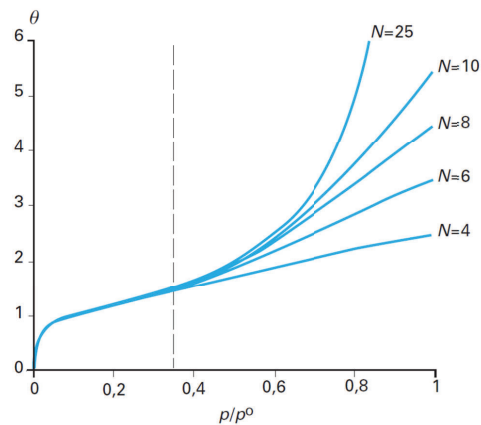


Figure II.3 : isothermes d'adsorption calculées pour différentes valeurs du nombre N de couches adsorbées, d'après la référence (2)

L'échantillon solide est pesé et placé dans un tube en verre. Une première étape consiste à sécher et dégazer l'échantillon à 180°C jusqu'à atteindre une pression de 20 mbar, après quoi il est de nouveau pesé. Pour la mesure le tube est mis sous vide et plongé dans un Dewar rempli d'azote liquide. La détermination de la surface spécifique S_{BET} (m^2/g) est faite

sur une régression de 5 points aux pressions relatives p/p_0 suivantes : 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 et 0,25 et grâce à l'équation transformée BET :

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \times \frac{p}{p_0}$$

où C est la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right).$$

Cependant, comme cela a été exposé dans l'étude bibliographique, la capacité d'un carbone activé ne dépend pas uniquement de la surface spécifique mesurée. De plus, la théorie BET a tendance à mener à une surestimation de la surface (1) (3). Les valeurs obtenues doivent donc être considérées avec précaution, elles ne permettent par exemple pas de prédire la capacité des carbones activés.

II.1.2) La granulométrie laser

La diffraction laser est utilisée pour mesurer la taille des particules d'une poudre. Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffusée lors du passage d'un faisceau laser à travers un échantillon de particules dispersées supposées sphériques (Figure II.4).

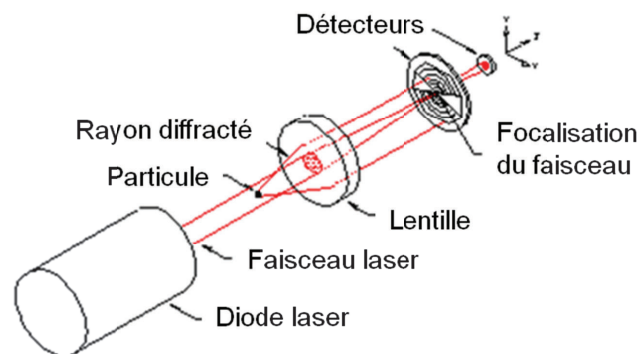


Figure II.4 : principe d'un granulomètre laser

Cette donnée est ensuite analysée pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction. Le laboratoire dispose d'un Mastersizer S, Malvern. Il est constitué :

- d'un banc optique : un échantillon dispersé passe à travers la zone de mesure du banc optique, où le faisceau laser éclaire la suspension de particules. Ensuite, une

série de détecteurs mesure de façon précise l'intensité de la lumière diffusée par les particules de l'échantillon sur une large gamme angulaire.

- d'un préparateur d'échantillon : la dispersion de l'échantillon est contrôlée par une unité de dispersion en voie liquide. Celle-ci permet de garantir que les particules sont envoyées dans la zone de mesure du banc optique à une concentration correcte et dans un état de dispersion stable et approprié.

La gamme de mesure s'étend de 0,05 μm à 900 μm . Une petite quantité de poudre est dispersée par ultrasonication dans de l'eau distillée ou de l'éthanol. Après alignement du laser et mesure du bruit de fond, l'échantillon est introduit dans l'unité de dispersion jusqu'à détecter une obscuration entre 12 et 15%. La mesure dure jusqu'à ce que les détecteurs aient compté 20000 particules. Le résultat peut ensuite être affiché en volume ou en nombre, sous forme d'un graphique de distribution de taille de particules (Figure II.5). L'abscisse (échelle logarithmique) donne le diamètre apparent des particules (μm). L'histogramme se lit avec l'échelle de gauche, qui correspond au pourcentage de particules par domaine (par exemple dans ce cas 6% des particules mesurent entre 9 et 10,5 μm). La courbe se lit avec l'échelle de droite, qui correspond au pourcentage cumulé (48% des particules mesurent moins de 10,5 μm).

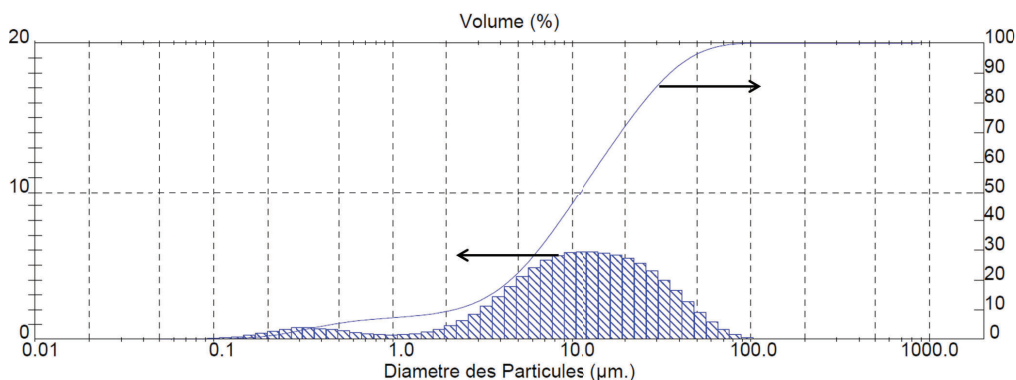


Figure II.5 : allure d'une distribution de taille de particules, ici en volume

Les valeurs de surface S_{BET} et les distributions de taille de particules peuvent permettre de comparer deux poudres : en effet, une même surface spécifique peut correspondre à des petites particules denses ou à des particules plus grosses mais poreuses.

Cependant ce sont les figures de diffraction qui sont analysées, cette technique ne donne donc pas d'information sur la forme des particules, qui sont supposées sphériques. Ainsi des observations au MEB sont nécessaires pour déterminer leur morphologie.

II.1.3) La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet entre autres d'observer la morphologie d'échantillons solides : forme des particules d'une poudre ou topographie de surfaces. Un faisceau d'électrons primaires balaye la surface de l'échantillon, et la principale voie d'analyse est fondée sur la détection d'électrons secondaires issus de l'interaction faisceau/échantillon. Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué d'une colonne maintenue sous vide, d'un canon à électrons, de lentilles destinées à former le faisceau, d'un dispositif de balayage, d'une platine porte-échantillons et d'un détecteur d'électrons (Figure II.6 (4)).

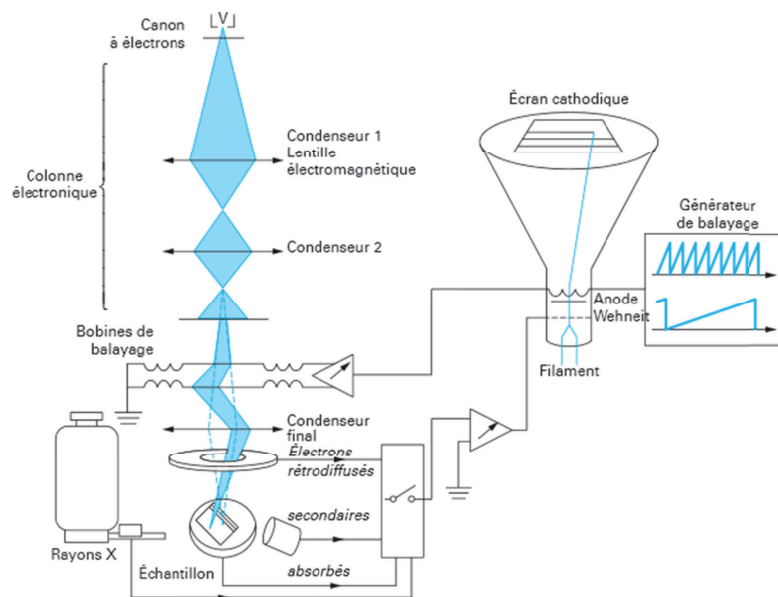


Figure II.6 : principe d'un microscope électronique à balayage, d'après la référence (4)

Lorsque le faisceau d'électrons pénètre dans l'échantillon il subit des interactions inélastiques, qui provoquent une perte d'énergie du faisceau, et des interactions élastiques, qui dévient les électrons incidents. L'interaction électrons/matière engendre donc diverses émissions (Figure II.7).

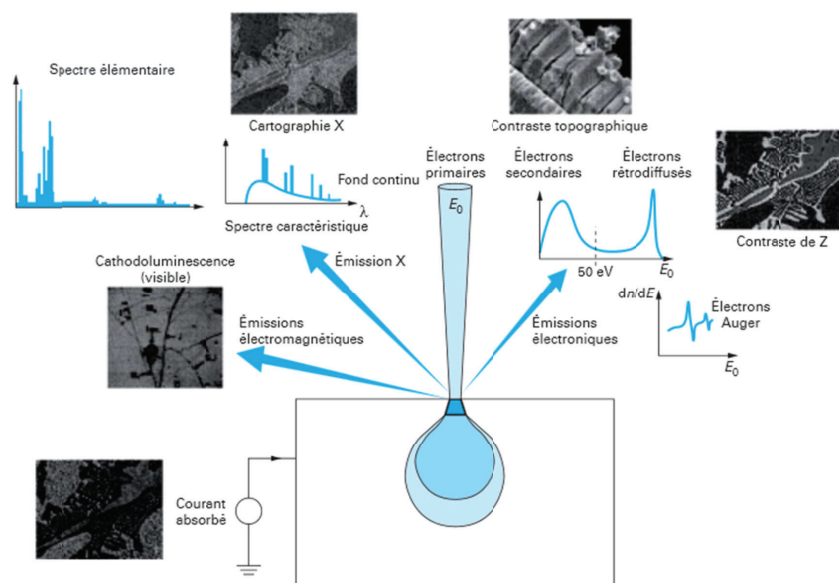


Figure II.7 : principales émissions dues aux interactions électrons/matière, d'après la référence (4)

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ (MEB-FEG) Leo 1530, Zeiss. Il est situé à la plate-forme nanocaractérisation du CEA Grenoble. Ce type d'appareil permet d'atteindre une résolution latérale de l'ordre du nanomètre et des grossissements au-delà de 100000. Le système fonctionne sous un vide secondaire inférieur à 8.10^{-6} mbar et la tension d'accélération des électrons utilisée est généralement de 2 à 10 kV. Au cours de ces travaux de thèse seules des mesures à partir des électrons secondaires (contraste topographique) ont été effectuées, à une tension d'accélération des électrons de 5 kV. Elles permettent d'observer la morphologie de l'échantillon et de confirmer la distribution de taille obtenue par granulométrie laser pour les poudres.

Les électrons rétrodiffusés fournissent un contraste chimique selon le numéro atomique des éléments présents, par contre aucune information ne sera disponible sur les composés ou leur phase cristalline.

II.1.4) Diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur un échantillon solide, dans notre cas une poudre ou une électrode. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec un atome donne naissance dans toutes les directions à un rayonnement en phase et de même longueur d'onde. Dans le cas d'un échantillon solide, l'ensemble d'atomes entraîne une interférence des ondes cohérentes et l'onde diffractée dépend alors de la structure atomique de la matière. Un diffractomètre est composé d'une source de rayons X, d'un goniomètre, d'un porte-échantillon et d'un détecteur (Figure II.8 (5)).

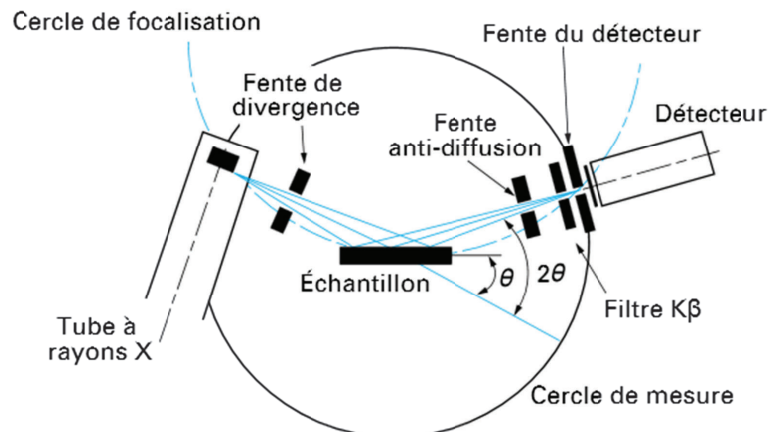


Figure II.8 : schéma d'un diffractomètre en montage Θ - 2Θ , d'après la référence (5)

Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans une coupelle en silice. Si la poudre a une coulabilité trop importante et qu'elle risque de tomber avec l'inclinaison du porte-échantillon lors de la mesure, une bande d'adhésif en polyimide (Kapton, DuPont) est ajoutée. Les électrodes sont fixées à l'aide d'adhésif double-face sur une lame de verre. L'appareil utilisé est un D8 ADVANCE, Bruker. La source de rayons X est un tube avec anticathode au cuivre et c'est la raie $K\alpha$, de longueur d'onde $1,5406 \text{ \AA}$, qui est exploitée. Le montage est en Θ - 2Θ : lors de la mesure, l'échantillon bouge d'un angle Θ et le détecteur d'un angle 2Θ . Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont déterminées par la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

où d est la distance entre deux plans cristallographiques ayant les mêmes indices de Miller $[h \ k \ l]$, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde de rayonnement diffracté. Ces directions se traduisent sur le diffractogramme obtenu par des pics de diffraction (Figure II.9), qui vont permettre de déterminer la phase cristalline des composés présents grâce à une base de données (fiches de l'ICDD). Les cristaux sont classés selon 230 groupes d'espace, qui résultent de la combinaison de 32 types de groupes ponctuels de symétrie avec les 14 réseaux de Bravais.

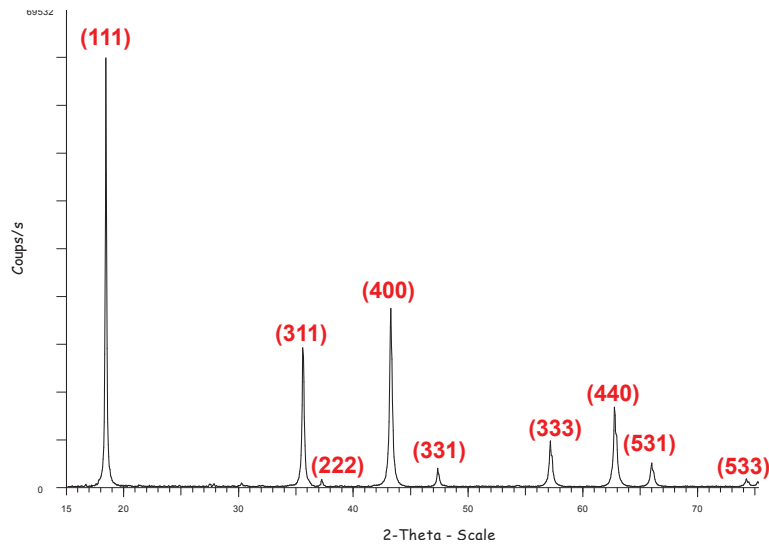


Figure II.9 : allure d'un diffractogramme, il s'agit ici de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinelle appartenant au groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$, les indices de Miller associés aux pics sont indiqués en rouge

II.1.5) Pycnométrie

Les mesures de pycnométrie fournissent des valeurs de densité (d'une poudre par exemple), qui peuvent ensuite permettre de calculer la porosité d'un solide (dans notre cas, d'électrodes). L'échantillon est introduit dans la chambre de volume fixe (1 cm^3) du pycnomètre à hélium (AccuPyc 1340, Micromeritics). De l'hélium à une pression donnée est injecté dans la chambre et le volume de l'échantillon V_E est déterminé selon la loi de Mariotte par la formule :

$$V_E = V_0 - \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

où V_0 est le volume de la chambre de mesure, V_1 le volume de l'enceinte de référence, P_1 la pression de l'hélium dans l'enceinte de référence et P_2 la pression de l'hélium dans la chambre de mesure (Figure II.10).

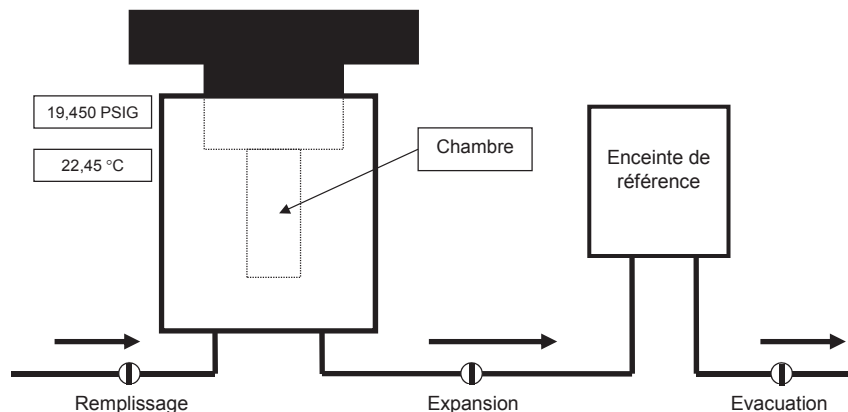


Figure II.10 : principe d'un pycnomètre à hélium

La masse de l'échantillon ayant été renseignée, le résultat est donné sous forme de graphique représentant la densité en fonction du nombre de cycles. 80 ou 90 cycles de remplissage de la chambre sont réalisés et la valeur de densité d_{pyc} est estimée à partir de la moyenne calculée généralement sur les 20 derniers cycles, pour lesquels la mesure est stable, en effet lors des premiers cycles l'humidité résiduelle de l'échantillon fausse la mesure (Figure II.11).

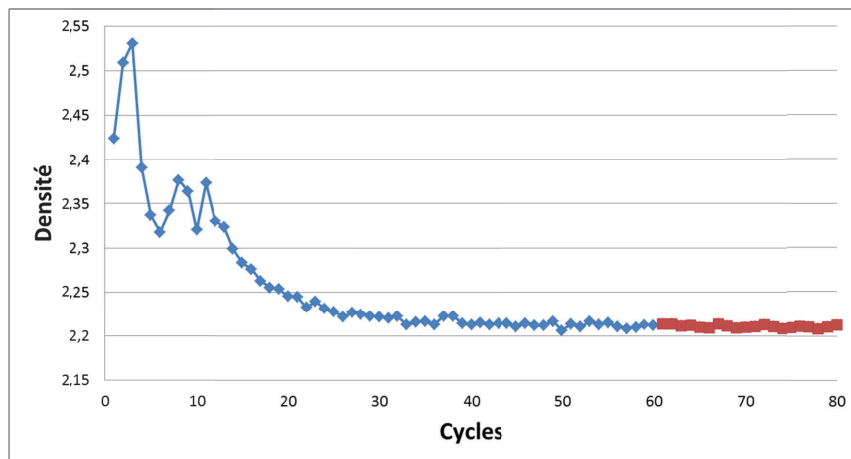


Figure II.11 : allure du résultat obtenu pour une poudre de carbone activé

Pour les échantillons massifs (électrodes) on calcule la densité apparente :

$$d_{app} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{eau}} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{apparent}}} \times \frac{1}{\rho_{eau}}$$

et à partir des valeurs de densité pycnométrique d_{pyc} , théorique d_{th} et apparente d_{app} , on peut calculer la porosité totale, ouverte et fermée de l'échantillon :

$$p_{totale} = \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{th}}\right) \times 100 \quad ; \quad p_{ouverte} = \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{pyc}}\right) \times 100 \quad ; \quad p_{fermée} = p_{totale} - p_{ouverte}$$

II.2)Caractérisation électrochimique

II.2.1)Cellules de tests

Les électrodes sont testées en demi-cellule face au lithium métal ou bien en cellule complète, dans des systèmes au format pile-bouton CR2032 (Figure II.12). Des électrodes circulaires de 14 mm de diamètre sont utilisées.

Si l'électrolyte est aqueux, les systèmes sont montés à l'air libre. En revanche, les traces d'eau dégradent rapidement les performances des électrolytes organiques, il est alors nécessaire de sécher les électrodes pendant 48 h dans un four à 80°C sous vide (Büchi) puis d'effectuer le montage dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon.

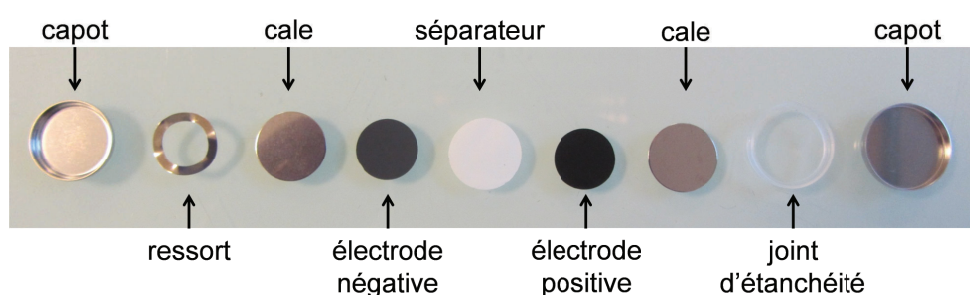


Figure II.12 : vue éclatée d'un système type pile-bouton

Afin de suivre indépendamment le potentiel de chacune des électrodes positive et négative, un montage faisant intervenir trois électrodes peut être réalisé en boîte à gants dans une cellule EL-CELL (Figure II.13).

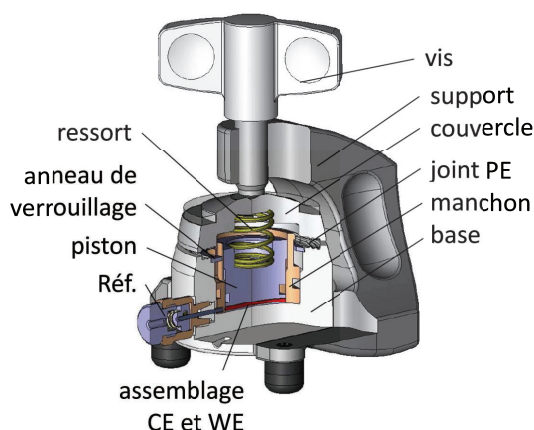


Figure II.13 : schéma d'une cellule EL-CELL pour montage 3 électrodes

Cette configuration permet de mesurer les potentiels d'électrode par rapport à une électrode de référence en lithium métal insérée sur le côté, au niveau du séparateur. Le séparateur utilisé doit donc être épais (microfibre de verre Whatman, 675 μm) pour éviter tout contact de

la référence avec la contre-électrode ou l'électrode de travail. Ainsi, il est environ 30 fois plus épais que celui utilisé en configuration pile-bouton, et est donc plus résistif : il sera difficile d'obtenir une réponse exploitable pour des courants élevés, pour lesquels la chute ohmique sera importante.

Les tests sont réalisés sur des potentiostats / galvanostats (VMP3, Biologic ou banc Arbin).

II.2.2) Techniques

Les techniques utilisées au cours de ces travaux de thèse pour tester les systèmes sont présentées ici. Cependant il faut garder à l'esprit qu'à l'heure actuelle il n'existe pas de procédure de test standard pour les supercondensateurs. Ainsi différentes techniques pourront donner différentes valeurs pour une même grandeur (6) (7).

II.2.2.1) Voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à effectuer un balayage linéaire en tension entre deux bornes de potentiel E_1 et E_2 et autour du potentiel d'équilibre du système (Figure II.14). La vitesse de balayage v_b est généralement définie en mV/s.

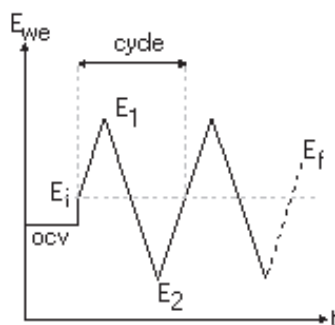


Figure II.14 : principe de la voltampérométrie cyclique

Le voltampérogramme tracé représente le courant mesuré en fonction du potentiel appliqué.

Lorsque la variation de potentiel n'entraîne qu'une modification de la répartition des charges électriques mais qu'il n'y a pas d'échange électronique, par exemple lors des charges et décharges d'un supercondensateur carbone activé / carbone activé, le courant résultant est constant. Il est appelé courant capacitif et correspond à la charge ou à la décharge de la double couche électrochimique. Le voltampérogramme d'un condensateur parfait serait un rectangle. A cause de l'influence de la résistance du système, celui d'un supercondensateur n'est pas un rectangle, son allure est représentée sur la figure II.15.

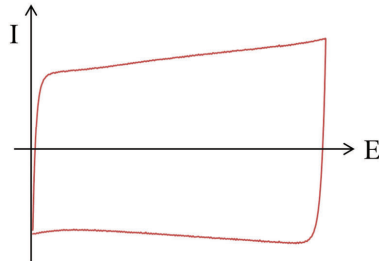


Figure II.15 : allure du voltampérogramme d'un supercondensateur carbone activé / carbone activé

Lors du balayage en tension, la présence de réactions rédox provoque une variation rapide du courant due à l'apparition d'un courant faradique issu des échanges électroniques. Cela se traduit sur le voltampérogramme par la présence de pics (Figure II.16).

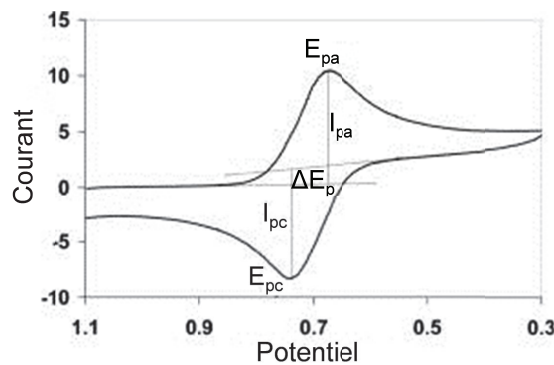


Figure II.16 : allure typique d'un voltampérogramme en régime transitoire pour un système faisant intervenir une réaction rédox

L'influence de la vitesse de balayage sur l'allure de la courbe donne des informations sur le système :

- pour un système rapide (réversible) contrôlé par la diffusion, I_p est proportionnel à $\sqrt{v_b}$ et ΔE_p ne dépend pas de v_b ,
- pour un système semi-rapide (quasi réversible) contrôlé par la diffusion et le transfert de charge, I_p n'est pas proportionnel à $\sqrt{v_b}$ et ΔE_p varie avec v_b ,
- pour un système lent (irréversible) contrôlé par le transfert de charge, I_p est proportionnel à $\sqrt{v_b}$ et E_p varie linéairement en fonction de $\log(v_b)$.

L'exploitation de voltampérogrammes réalisés à différentes vitesses de balayage permet donc d'étudier un système électrochimique.

Il est possible de déterminer la charge du système par intégration du voltampérogramme, en divisant l'aire A (A.V) par la vitesse de balayage v_b (V/s) :

$$Q \text{ (mAh)} = \frac{A}{v_b} \times \frac{1000}{3600}$$

II.2.2.2) Le cyclage galvanostatique avec limitations en potentiel

Il s'agit cette fois d'imposer un courant constant I_s et d'enregistrer l'évolution du potentiel en fonction du temps, entre deux bornes de potentiel choisies (Figure II.17).

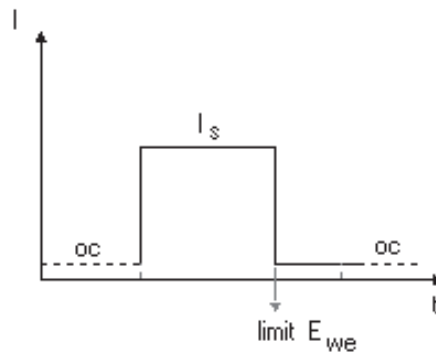


Figure II.17 : principe du cyclage galvanostatique

Un cycle est constitué d'une charge et d'une décharge. Cette technique permet aussi de déterminer la charge du système, en multipliant le courant I (mA) imposé par le temps t (h) de charge ou de décharge :

$$Q \text{ (mAh)} = I \times t$$

Pour le cyclage galvanostatique on parle couramment de régime de charge ou de décharge. Par définition, un régime C correspond à l'imposition d'un courant I_C pour une charge complète en 1 heure. Par extension, un régime nC correspond à l'imposition d'un courant I_{nC} (mA) pour une charge en $1/n$ heure. Ces courants sont déterminés à partir de la charge nominale Q (mAh) du système :

$$I_{nC} = \frac{Q}{1} \times n$$

Plus le régime est élevé (c'est-à-dire plus n est grand) plus le courant imposé est important et donc plus la charge ou la décharge est rapide.

Lorsqu'on leur impose un courant constant, les matériaux d'insertion présentent un palier de potentiel (Figure II.18) car alors ce dernier ne dépend que de la concentration en ions (Li^+ par exemple pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) qui est constante.

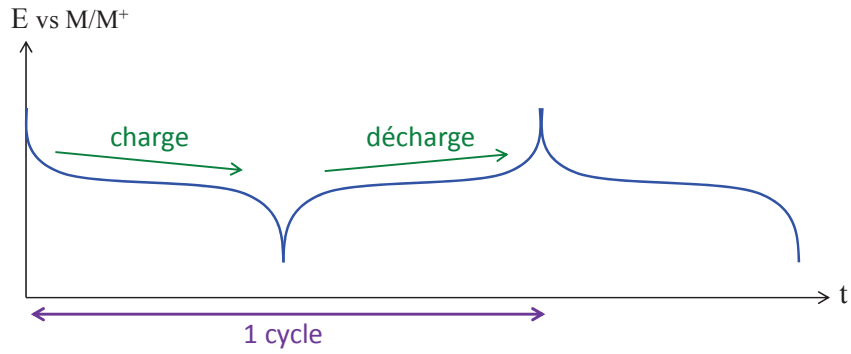


Figure II.18 : allure du cyclage galvanostatique d'un matériau d'insertion

En revanche la tension d'un supercondensateur carbone activé / carbone activé en fonction du temps a une allure triangulaire (Figure II.19) puisque les électrodes ont un comportement purement capacitif. On remarque simplement en début de charge et de décharge la chute ohmique due à la résistance du système.

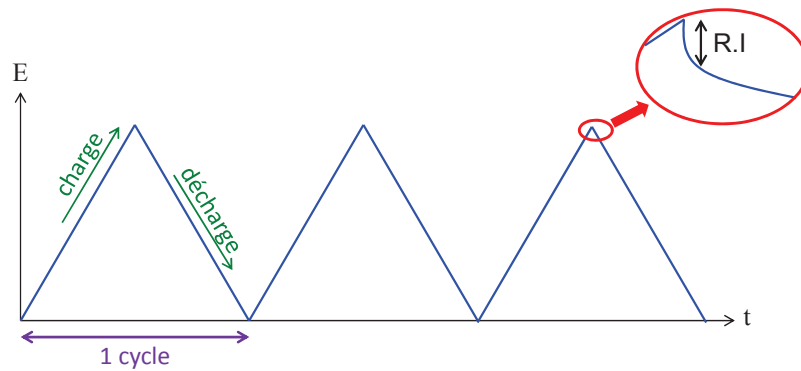


Figure II.19 : allure du cyclage galvanostatique d'un supercondensateur carbone activé / carbone activé

II.2.2.3) Le cyclage à puissance constante

La technique CPW (Constant Power) du logiciel EC-Lab permet d'imposer au système des décharges à puissance constante : l'appareil mesure l'évolution du potentiel E (V) du système et adapte le courant I (A) imposé afin de maintenir une puissance P (W) = $E \times I$ constante (Figure II.20).

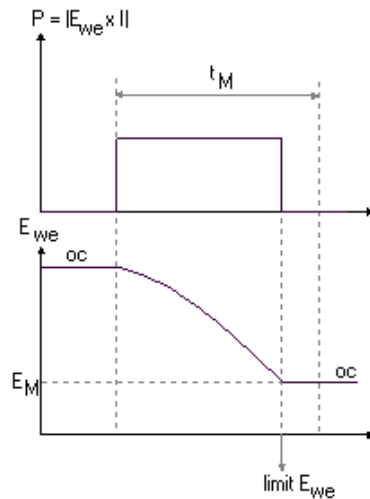


Figure II.20 : principe du cyclage à puissance constante

La limitation choisie peut être un potentiel E_M (en général la borne basse du système) ou une durée t_M . Dans le premier cas, cela permet de déterminer l'énergie totale qui peut être délivrée par le système. Dans le second cas, cela permet d'étudier la réponse du système lorsqu'il subit des pulses de puissance de quelques secondes. Ces données sont représentées sur des diagrammes de Ragone qui donnent la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie.

II.2.2.4) La spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) a été utilisée. Elle est effectuée à un potentiel E auquel on superpose une tension sinusoïdale de faible amplitude V_a , la perturbation devant être suffisamment faible pour rester dans le domaine de linéarité du système (Figure II.21).

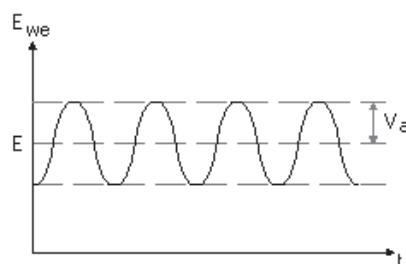


Figure II.21 : principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique

Dans ce cas, lors de l'application de la variation de potentiel de pulsation ω , le système va émettre une réponse en courant de même pulsation mais présentant un déphasage. La fonction de transfert du système est le rapport de la perturbation (potentiel) sur la réponse (courant) et elle correspond à l'impédance complexe $Z(\omega)$ du système. L'analyse sur une plage de fréquences permet ensuite de tracer un spectre d'impédance dans le plan de

Nyquist inverse. Par convention, il représente dans un repère orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance, $-\text{Im}(Z)$, en fonction de sa partie réelle, $\text{Re}(Z)$ (Figure II.22).

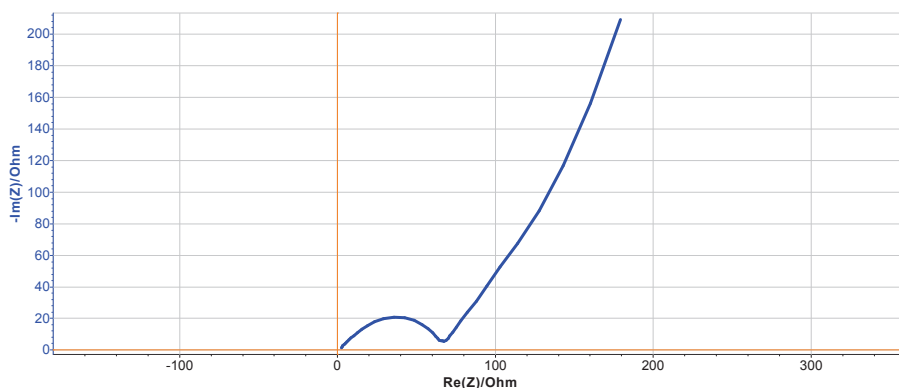


Figure II.22 : diagramme de Nyquist pour une demi-cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$

Les diagrammes de Nyquist obtenus peuvent ensuite être lissés pour essayer de modéliser le système électrochimique étudié par un circuit électrique équivalent. Les spectres d'impédances des éléments R et C et de circuits RC sont donnés dans le tableau II.1.

Eléments	Impédances	Circuits équivalents	Diagrammes de Nyquist
R	$Z = R$		
C	$Z = \frac{1}{jC\omega}$		
R+C	$Z = R + \frac{1}{jC\omega}$		
R/C	$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega$		

Tableau II.1 : impédances et spectres d'impédance des éléments R et C et de circuits RC

Il est également possible de tracer des diagrammes de Bode qui représentent la phase et le logarithme de la valeur absolue de l'impédance $\log(|Z|)$ en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$ (Figure II.23).

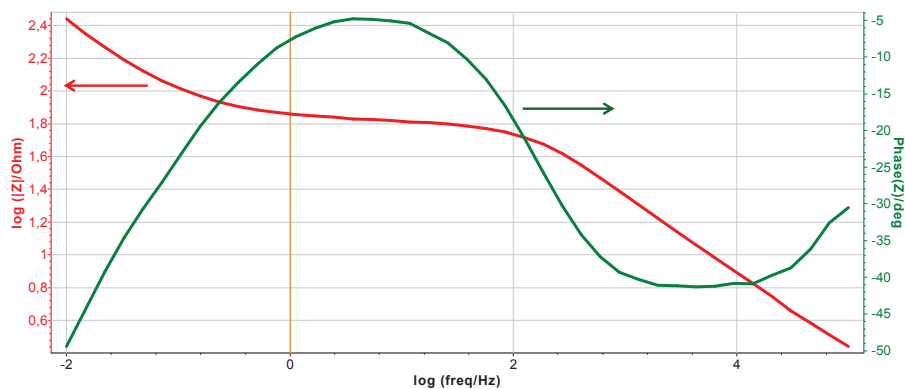


Figure II.23 : diagramme de Bode pour une demi-cellule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$, correspondant au diagramme de Nyquist de la figure II.22

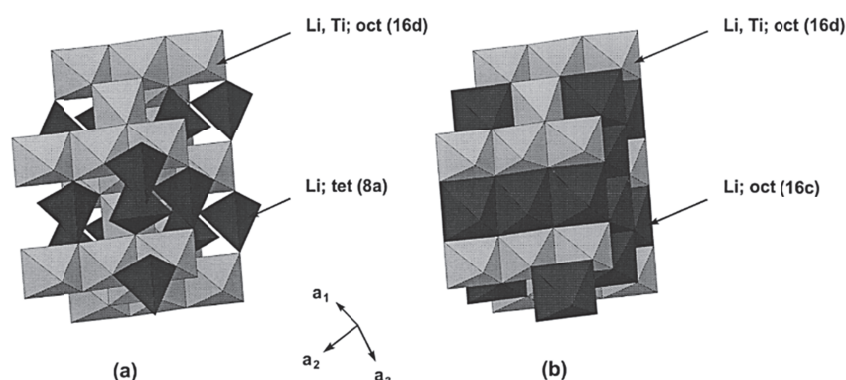
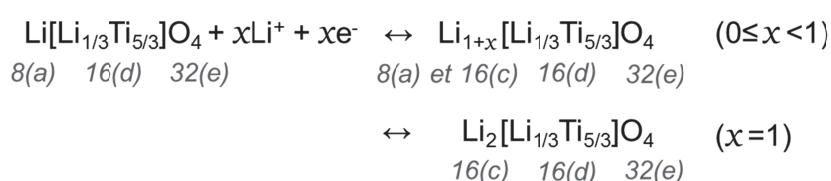
II.3)Bibliographie

1. **Barbieri, O, et al., et al.** 2005, Carbon, Vol. 43, pp. 1303-1310.
2. **Rouquerol, F, et al., et al.** 2003, Techniques de l'Ingénieur. P1050.
3. **Centeno, T A et Stoeckli, F.** 2006, Journal of Power Sources, Vol. 154, pp. 314-320.
4. **Ruste, J.** 2013, Techniques de l'Ingénieur. P865v3.
5. **Broll, N.** 1996, Techniques de l'Ingénieur. p1080.
6. **Burke, A et Miller, M.** 2010, Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 7538-7548.
7. **Weingarth, D, Foelske-Schmitz, A et Kötz, R.** 2013, Journal of Power Sources, Vol. 225, pp. 84-88.

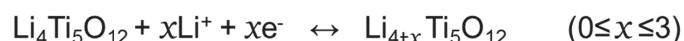
Chapitre III : Systèmes hybrides à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

III.1)Etat de l'art

L'intérêt du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en tant que matériau de négative dans les batteries lithium-ion s'est considérablement accru ces dernières années du fait de sa stabilité et de son bon comportement en puissance. En effet, ce matériau, qui présente une structure cristallographique spinelle cubique centrée appartenant au groupe d'espace Fd-3m , possède des « tunnels » permettant une diffusion aisée des ions Li^+ (Figure III.1(a) (1)). La notation $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ est davantage représentative de la maille, qui comporte du lithium dans les sites tétraédriques $8(a)$ et octaédriques $16(d)$, et du titane dans les sites octaédriques $16(d)$ également. Il est réduit en $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ (Figure III.1(b)), via la réduction des ions titanes constitutifs, autour de $1,55 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ selon la réaction :



Grâce à sa structure tridimensionnelle, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente une expansion volumique quasiment nulle : le phénomène d'insertion / désinsertion est quasi-réversible et confère au matériau une très bonne stabilité en cyclage (2). Ainsi en théorie il est possible d'insérer trois ions Li^+ :



Et donc d'atteindre une capacité théorique de 175 mAh/g.

Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ possède un palier de potentiel à $1,55 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$. Ce potentiel standard correspond alors au changement de valence des ions titane. Le fait que le lithium ne soit pas réduit durant la charge (contrairement à d'autres matériaux de négative plus énergétiques, comme

le silicium) confère au titanate de lithium une relative stabilité chimique excluant pratiquement toute autodécharge irréversible par formation d'une couche de passivation de type SEI (Solid Electrolyte Interphase) émanant de la décomposition du solvant. Par ailleurs, cette valeur de potentiel d'équilibre est suffisamment basse pour que face au carbone activé la tension du système hybride puisse atteindre 3 V, et suffisamment haute pour permettre l'utilisation de collecteurs en aluminium et s'affranchir du risque de dépôt de lithium métal (aspect sûreté). Toutes ces caractéristiques justifient son utilisation en tant que matériau d'électrode négative de supercondensateur hybride.

Alors qu'ils travaillent au sein de la société Telcordia, Amatucci et al. publient en 2001 la première étude sur la réalisation de supercondensateurs hybrides mettant en œuvre une électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (3). Le carbone activé est retenu comme matériau d'électrode positive pour son comportement capacitif et donc sa très bonne rétention de capacité même à des régimes de cyclage élevés. Pour l'électrode négative, le graphite est testé par les auteurs mais rapidement écarté à cause de son potentiel bas qui engendre un risque de dépôt de lithium métal. Par contre le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, grâce à sa faible expansion volumique et sa bonne tenue en cyclage, est choisi comme matériau de négative. Des mesures préliminaires en cellule 3 électrodes leur permettent de déterminer la tension de fonctionnement du dispositif, entre 1 et 3 V. Le savoir-faire de Telcordia leur permet de réaliser rapidement des prototypes en sachet souple, dont les performances sont étudiées au travers de plusieurs articles (3) (4) (5) (6). Les électrodes sont formulées dans l'acétone à partir de matière active, de noir de carbone, de liant PVDF-HFP (poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène)) et d'un plastifiant (propylène carbonate). L'électrolyte utilisé par les auteurs est généralement du LiBF_4 dans l'acétonitrile. Les cellules hybrides carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fabriquées possèdent une densité d'énergie environ 5 fois supérieure à celle d'un supercondensateur symétrique, dans les mêmes conditions de packaging. 450000 cycles à un régime de 40C ont été effectués, avec une perte de capacité d'environ 15% seulement. Cette technologie semblait donc d'ores et déjà prometteuse. Des travaux ultérieurs ont été menés sur l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ afin d'améliorer sa conductivité électronique et ses performances à des régimes importants, qui sont caractéristiques des supercondensateurs.

Afin d'améliorer les performances de ces systèmes hybrides, une première approche envisagée par quelques auteurs consiste à travailler sur la morphologie des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, il a été montré que la taille des particules a une influence sur les performances en cyclage (7). Ainsi des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 100 nm permettent de maintenir une meilleure capacité que des particules de 700 nm : les systèmes hybrides carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ réalisés délivrent alors 140 mAh/g à 40C au lieu de 90 mAh/g

(Figure III.2 (8)). Des études similaires ont été menées pour des batteries de puissance : des nanopétales de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présentent ainsi une capacité de 118 mAh/g à 30C (9).

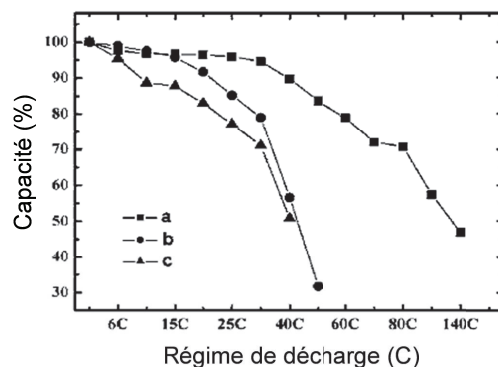


Figure III.2 : performances de supercondensateurs hybrides carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour des tailles moyennes des particules de titanate de (a) 100 nm, (b) et (c) 700 nm, d'après la référence (8)

Cependant l'axe de recherche majeur porte sur le développement d'électrodes composites, qui font intervenir l'ajout d'un matériau carboné. Récemment, de nombreux articles ont été publiés sur ce sujet concernant les anodes de batteries lithium-ion (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) mais, par conséquent, les matériaux sont rarement testés à des régimes supérieurs à 20C, et bien sûr jamais face à une électrode de carbone activé. Toutefois quelques auteurs ont étudié différents composites carbone - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour une utilisation en supercondensateur hybride.

- Ajout de carbone pour la percolation électrique du réseau de titanate de lithium

Le titanate de lithium étant peu conducteur, l'adjonction de carbone permet de créer intrinsèquement à l'électrode une percolation électronique. Il en résulte alors, d'une part, une optimisation de l'utilisation de la matière active et d'autre part, des meilleures performances de l'électrode. Plusieurs voies d'introduction du réseau de percolation électronique carboné ont été décrites, incluant la génération *in situ* ou l'adjonction lors de la formulation du matériau d'électrode.

Dans le premier cas, des précurseurs organiques tels que le tétrabutyle titanate et l'acétate de lithium sont utilisés lors de la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. La carbonisation subséquente du mélange organique-inorganique permet alors d'obtenir un produit composite $\text{C}+\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ grâce à la formation d'une couche de carbone à la surface des particules de titanate de lithium lors de leur synthèse (19).

La seconde voie peut être envisagée de deux manières, soit via l'enrobage post-synthèse des particules de matière active (20), soit via l'ajout de particules de carbone. Dans ce

dernier cas, l'utilisation de nanofibres de carbone permet l'obtention d'un réseau de percolation électronique fibrillaire (21) (22) (Figure III.3). Ainsi, Naoi et al. ont greffé des nanoparticules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sur des nanofibres. Les électrodes obtenues à partir de ce réseau composite maintiennent une excellente capacité jusqu'à un régime de 300C où elles délivrent encore 95% de leur capacité initiale. Plus récemment, le même groupe de recherche a également créé par ultra-centrifugation des réseaux de nanotubes et de nanofibres incluant des nanocristaux de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce matériau a été testé jusqu'à des régimes de 1200C (23). Ce protocole est réservé à des petites quantités de matériau et les nanotubes utilisés ont un coût élevé. Néanmoins, ces recherches démontrent l'intérêt des structures composites carbone / titanate de lithium pour des applications de puissance.

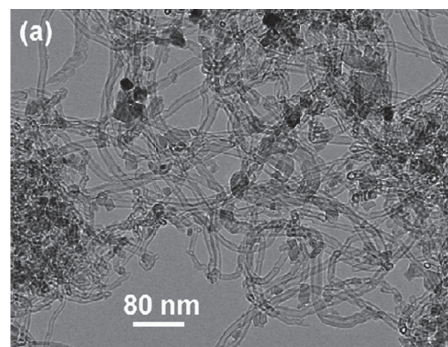


Figure III.3 : image TEM d'un composite nanofibres+ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, d'après la référence (22)

- Adjonction de carbone activé pour la fabrication d'électrodes capacitatives hybrides

Wang et al. ont été les premiers à proposer l'ajout de carbone activé aux précurseurs du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ afin d'obtenir, après deux étapes de calcination, un composite $\text{CA}+\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (24). Le carbone activé est peu cher et disponible en grande quantité. Le procédé choisi permettrait donc une production à échelle industrielle. Le protocole décrit permet d'obtenir des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de petite taille (60 à 200 nm) environnées d'un réseau de carbone activé. Toutefois, la proportion de carbone est estimée à partir des conditions de calcination ce qui peut mener à des incertitudes sur la composition finale du matériau d'électrode. Du point de vue applicatif, ce matériau d'électrode n'a malheureusement été testé qu'en demi-cellule. Par ailleurs, il présente des performances assez décevantes, le meilleur matériau testé (contenant 10,6% de carbone) ne présentant qu'une rétention de charge de 68% pour un régime de 20C. Choi et al. (25) ont synthétisé des nanotubes hybrides composés de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de carbone activé. Cette fois la rétention de charge est de 67% à un régime maximal de 30C. La densité d'énergie du système hybride est quatre fois plus importante que celle d'un système symétrique (Figure III.4). Cependant, aucun test n'a été réalisé à puissance constante, la valeur de la puissance ayant été estimée. Enfin, la synthèse du

matériau composite (electrospinning, réaction hydrothermale, traitement thermique) est contraignante.

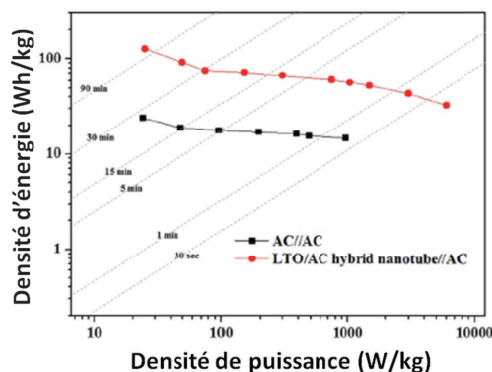


Figure III.4 : diagramme de Ragone pour un système symétrique et un système hybride avec une électrode composite CA+Li₄Ti₅O₁₂, densités calculées à partir de la masse de matière active des deux électrodes, d'après la référence (25)

Le carbone activé a également été utilisé dans des électrodes composites avec d'autres matériaux d'insertion que le Li₄Ti₅O₁₂ : le LiMn₂O₄ (26) (27) (28) et le LiFePO₄ (29), matériaux de positive. Les systèmes hybrides ont alors une électrode négative de Li₄Ti₅O₁₂. Cericola et al. présentent en 2011 des hybrides « en parallèle » dont les deux électrodes sont composites : une électrode négative carbone activé + Li₄Ti₅O₁₂ et une électrode positive carbone activé + LiMn₂O₄ (30). Böckenfeld et al. (31) expliquent que l'ajout de carbone activé dans une électrode de LiFePO₄ permet d'améliorer la conductivité électronique mais également de diminuer la densité de l'électrode et d'augmenter sa porosité. Les particules de LiFePO₄, plus petites, peuvent occuper l'espace entre les particules de carbone activé : le contact entre les deux matières actives est bon et le carbone activé agit comme un réservoir d'électrolyte facilitant la charge du LiFePO₄. On peut supposer qu'il en est de même avec le Li₄Ti₅O₁₂.

Les travaux précédemment cités, bien que ne répondant pas forcément au cahier des charges requis pour la mise en œuvre d'électrodes de supercondensateurs, ouvrent toutefois la voie à la fabrication de telles interfaces. Ils démontrent ainsi la faisabilité de réseaux composites carbone - matière active. Sur la base de ces antécédents, nous avons choisi de travailler sur des systèmes hybrides carbone activé / Li₄Ti₅O₁₂, l'étude bibliographique ayant montré les avantages de ce matériau : quasi-réversibilité du phénomène d'insertion / désinsertion, faible expansion volumique, plateau de potentiel adapté. Afin de mieux cerner l'intérêt du titanate de lithium pour l'élaboration de supercondensateurs, nous avons utilisé, dans un premier temps, une électrode négative composée uniquement de Li₄Ti₅O₁₂. Dans un second temps, des électrodes composites carbone activé + Li₄Ti₅O₁₂ ont été testées afin de moduler les performances des éléments fabriqués en termes de puissance et d'énergie. En

effet l'utilisation d'électrodes composites à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et d'un matériau carboné semble inévitable si l'on souhaite obtenir de bonnes performances à fort régime, ce qui est nécessaire pour des supercondensateurs. Notre choix s'est porté sur l'ajout de carbone activé car ce matériau phare des supercondensateurs est peu cher et disponible en grande quantité. Ce chapitre introduit tout d'abord les matériaux et électrodes utilisés, avant de s'attacher aux résultats obtenus pour les systèmes hybrides réalisés.

III.2) Matériaux et électrodes

Afin de fabriquer des électrodes ayant des propriétés électrophysiques et électrochimiques optimales pour la réalisation de supercondensateurs, il est important de cerner au mieux les caractéristiques physicochimiques des matières actives et des matériaux périphériques qui seront mis en jeu. Ainsi, la première partie de ce chapitre présente les caractéristiques des matières actives utilisées pour la réalisation des électrodes positive et négative, soit respectivement le carbone activé et le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ainsi que celles des composants utilisés pour la réalisation des systèmes (collecteur de courant, séparateur, percolant électronique, électrolyte). Dans une seconde partie, les différents procédés de fabrication des électrodes qui ont été testés seront décrits.

III.2.1) Matériaux

III.2.1.1) Matière active

Afin de caractériser les matières actives, et afin d'obtenir des éléments de comparaison et/ou d'évolution, une caractérisation systématique incluant une mesure du caractère cristallographique par DRX, une analyse morphologique par microscopie électronique et enfin une analyse granulométrique a été menée.

III.2.1.1.a) Le carbone activé

Le carbone activé est le matériau d'électrode incontournable des supercondensateurs, il est utilisé dans les systèmes symétriques commerciaux ainsi que dans la plupart des systèmes hybrides ou asymétriques. Ce choix quasi générique tient d'une part aux caractéristiques électrophysiques de ce matériau (grande surface spécifique, bonne conductivité, bonne tenue au potentiel...) mais aussi à des aspects de coût intrinsèque, le carbone activé étant produit en grande quantité à partir de matières premières peu onéreuses.

Pour ce travail, deux carbones activés commerciaux ont été préalablement considérés sur la base de leurs propriétés intrinsèques : le Picactif BP10 (PICA) et le YP-50F (Kuraray). Ces grades issus de charbons de noix de coco sont couramment mis en œuvre comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs car ils présentent une surface spécifique importante et une distribution de taille de pores contrôlée. Le tableau III.1 résume leurs caractéristiques respectives.

Carbone		PICA Picactif BP10	Kuraray YP-50F
Surface spécifique	m ² /g	1900	1500-1800
Teneur en cendres	%max.	5	<1
Diamètre des particules	µm	8-15	5-20

Tableau III.1 : caractéristiques des carbones activés (données fournisseurs)

Au regard du tableau III.1, le carbone activé YP-50F a été retenu car il est plus pur, sa teneur en cendres étant cinq fois plus faible que celle du carbone activé Picactif. De plus, c'est un grade communément utilisé à partir duquel il est possible de fabriquer des supercondensateurs présentant des densités de puissance de plusieurs kW/kg.

L'analyse DRX du carbone activé montre deux pics autour de $2\theta = 26^\circ$ et 43° , qui correspondent aux pics (002) et (100) du graphite (Figure III.5 (32)). L'évasement important des pics traduit la présence de petites particules de carbone cristallin au sein d'une structure très désorganisée.

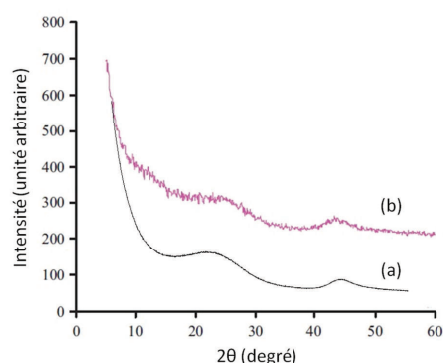


Figure III.5 : diffractogrammes du carbone activé mesurés (a) au cours de ces travaux et (b) par Arof et al., d'après la référence (32)

Des observations en microscopie électronique ont permis de caractériser la taille des particules de carbone activé (Figure III.6). Leur diamètre, strictement inférieur à $20\ \mu\text{m}$, est en adéquation avec les caractéristiques annoncées par le fournisseur.

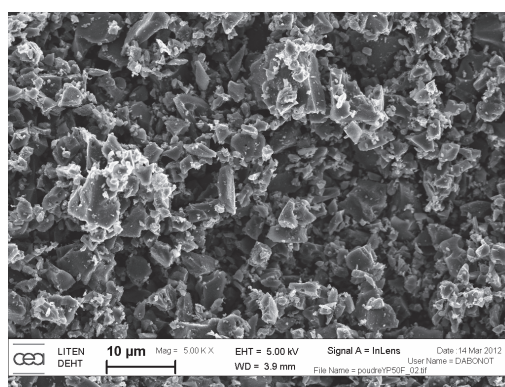


Figure III.6 : image MEB du carbone activé YP-50F, grossissement x5000

Afin d'obtenir une estimation statistique de la taille des particules, un échantillon de carbone activé YP-50F a été analysé par granulométrie laser (Figure III.7). La distribution en volume de la taille des particules confirme que toutes les particules ont un diamètre inférieur à $20\ \mu\text{m}$. Par ailleurs, le diamètre moyen en volume d_{50} (correspondant à 50% en volume des

particules analysées) est de 5 μm . La distribution en nombre montre toutefois que les grosses particules de plus d'1 μm de diamètre sont très peu nombreuses.

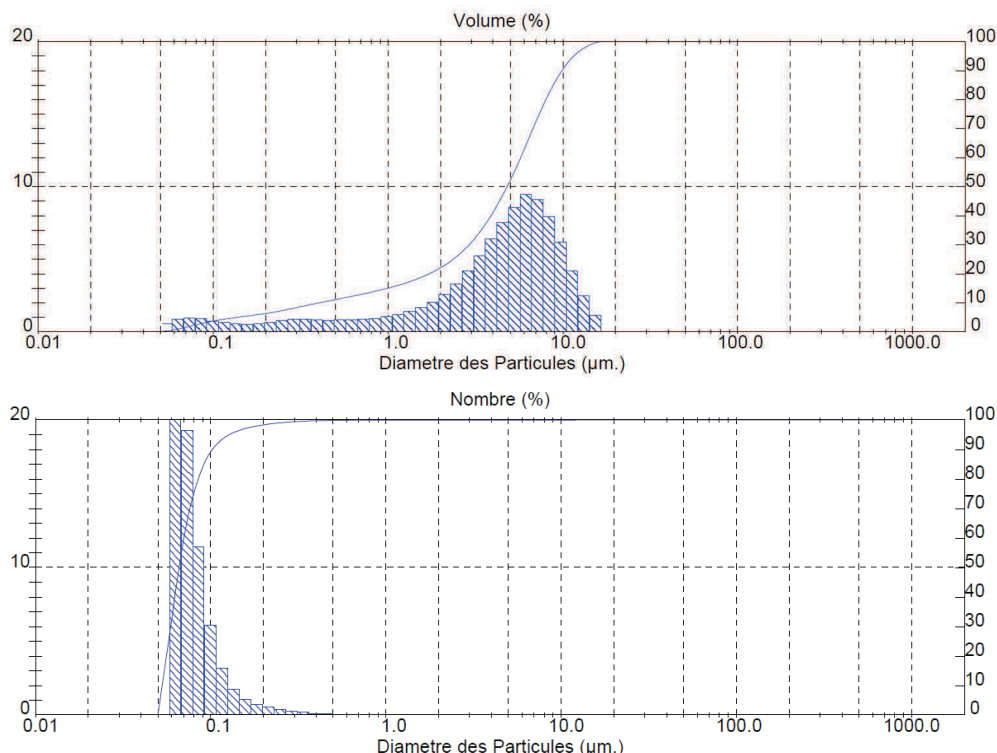


Figure III.7 : distributions en volume et en nombre de la taille des particules du carbone activé YP-50F

C'est une caractéristique du carbone activé : sa très grande surface spécifique (plus de 1500 m^2/g , mesurée par la méthode BET) ne provient pas particulièrement d'une taille réduite de ses particules mais surtout de leur très importante porosité, qui se répartit en micropores, mésopores et macropores.

III.2.1.1.b) Le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Contrairement au carbone activé pour lequel nous avons choisi une source commerciale, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est synthétisé au Laboratoire des Matériaux pour Batteries selon un procédé voie solide. Les précurseurs Li_2CO_3 et TiO_2 sont broyés par des billes d'acier dans un broyeur à jarres pendant 40 h sous air. Le mélange est ensuite calciné dans un creuset en alumine à 780°C pendant 5 h. La poudre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenue est broyée par des billes d'acier dans le broyeur à jarres, sous air. Elle subit ensuite un traitement thermique à 500°C pendant 15 min puis est tamisée à 500 μm .

Les pics du diffractogramme de la poudre de titanate de lithium obtenue (Figure III.8) ont tous été identifiés avec la fiche JCPDS n°49-0207. Cela montre qu'il s'agit bien de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présentant une structure cristallographique cubique face centrée (groupe d'espace Fd-3m).

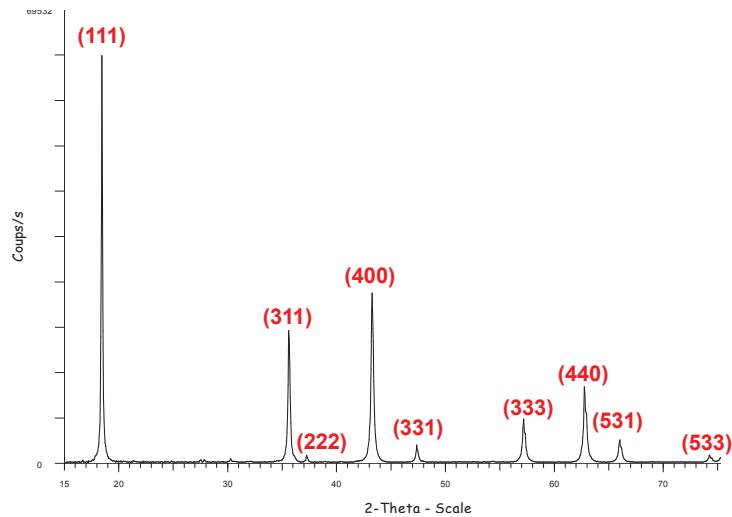


Figure III.8 : diffractogramme du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, en rouge les indices de Miller associés aux pics

Les observations au MEB montrent des particules de taille plutôt uniforme, globalement inférieure au micromètre (Figure III.9).

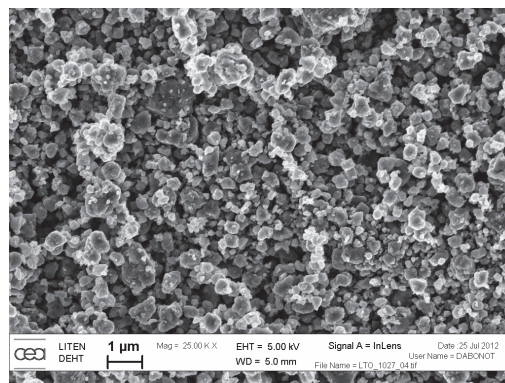


Figure III.9 : image MEB du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, grossissement $\times 25000$

Une analyse quantitative par granulométrie laser montre en effet une distribution quasi gaussienne avec une faible dispersion, que ce soit en volume ou en nombre (Figure III.10). Le diamètre moyen d_{50} en volume est de $0,4 \mu\text{m}$. La voie de synthèse du titanate de lithium choisie au laboratoire et détaillée précédemment permet donc d'obtenir une poudre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec une taille de particules homogène, autour de quelques centaines de nanomètres de diamètre.

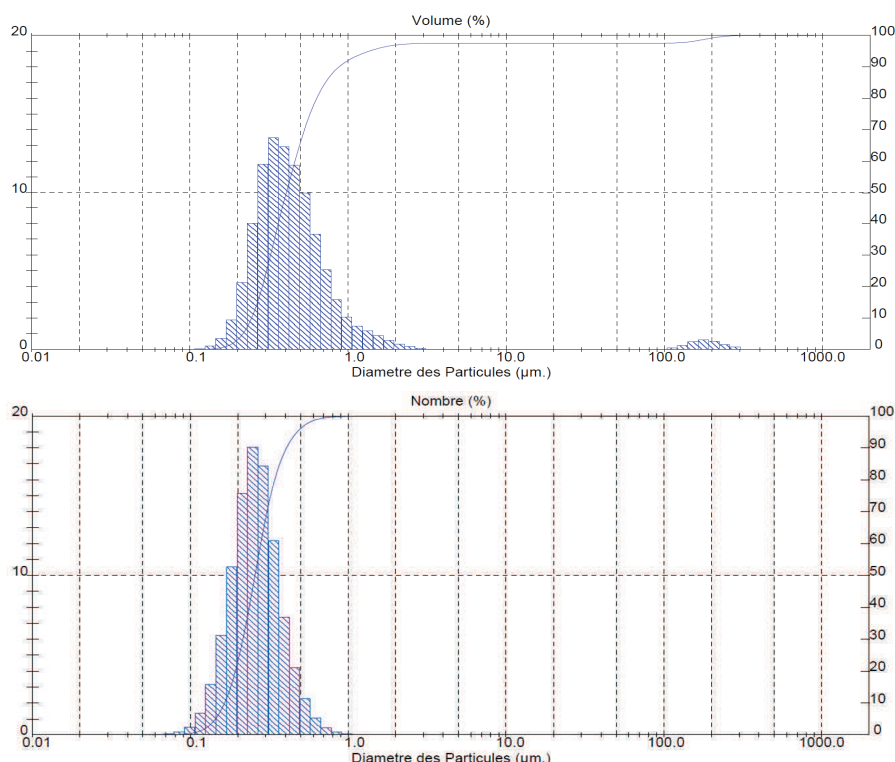


Figure III.10 : distributions en volume et en nombre de la taille des particules du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

La mesure de la surface spécifique BET donne une valeur de $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ possède donc une surface spécifique 150 fois plus faible que le carbone activé, malgré des particules 10 fois plus petites. Cela présuppose de la forte porosité des particules de carbone activé.

Les électrodes capacitives exploitent le phénomène de double couche électrochimique, c'est pourquoi le carbone activé est un matériau intéressant : il offre une très grande surface spécifique. En ce qui concerne les électrodes faradiques à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui est un matériau d'insertion, la limitation de charge n'est pas directement en regard de la surface développée. Toutefois la surface d'échange restreinte du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pourra devenir limitante dans le phénomène d'insertion à haut régime.

III.2.1.2) Le percolant électronique

Le titanate de lithium, qui est une céramique conductrice mixte électronique et ionique (ion lithium), et le carbone activé, du fait de sa structure (porosité, surface développée), sont des matériaux peu ou faiblement conducteurs, avec des conductivités électroniques respectives de 10^{-11} et 10 à 100 S/m . Afin de tirer parti de la capacité théorique disponible dans les électrodes, il est donc important de créer un chemin de percolation électronique via l'adjonction de particules fortement conductrices, appelées aussi percolant électronique. Dans notre cas, il s'agit de carbone ajouté lors la réalisation des électrodes en plus de la matière active, afin d'améliorer la conductivité de l'électrode. Le matériau utilisé est un noir

d'acétylène obtenu par craquage thermique de l'acétylène (grade Y200, SN2A). Ses caractéristiques sont données dans le tableau III.2.

Y200		
Taille moyenne des particules	Å	350 ±100
Surface spécifique	m²/g	70 ±10
Conductivité électronique	S/m	170 - 200

Tableau III.2 : caractéristiques du noir d'acétylène Y200 (données fournisseur)

III.2.1.3) Le collecteur de courant

Le collecteur de courant supporte la matière active et permet de transférer sans perte résistive les électrons échangés par cette dernière. En termes de spécifications, cela implique qu'il doit être élaboré à partir d'un matériau possédant une conduction électronique élevée. Le collecteur doit également supporter de manière réversible des potentiels thermodynamiques élevés tout en étant immunisé contre la corrosion et/ou la délamination de la matière active. Toutefois, il est important de noter ici que le collecteur de courant n'a pas fait l'objet d'optimisations dans ce travail exploratoire. Ainsi, compte tenu des spécifications présentées précédemment, de travaux issus de la littérature (33) (34) et de nos propres ressources internes, les collecteurs de courant utilisés pour les électrodes sont des feuilles d'aluminium « etché » (grade CB, JCC Kawatake). Cela signifie qu'elles ont subi un traitement qui permet de nano-structurer la surface par gravure dans le but d'améliorer l'adhérence de la matière active sur le collecteur et de minimiser la résistance de contact électrique. Une observation au MEB met clairement en évidence les reliefs créés par l'attaque chimique (Figure III.11(b)), par opposition à la surface lisse d'une feuille d'aluminium non traitée (Figure III.11(a)). Les feuilles d'aluminium utilisées ont une épaisseur de 30 µm (référence 30CB).

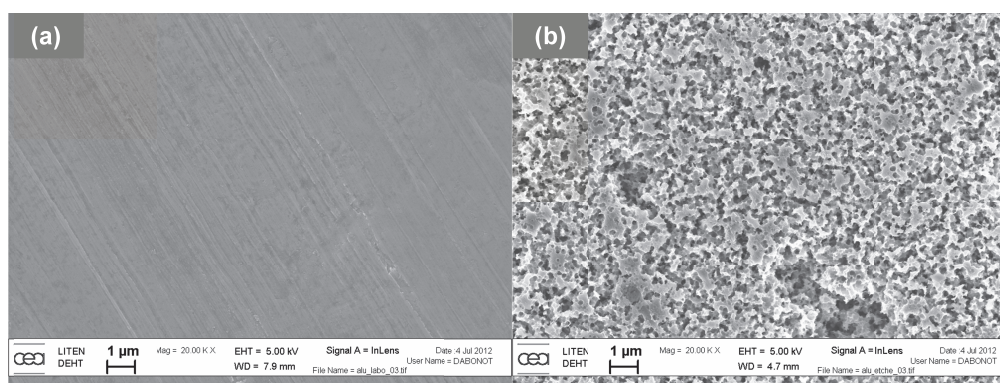


Figure III.11 : images MEB d'un collecteur en aluminium (a) non etché et (b) etché, grossissement x20000

Par ailleurs, il est important de noter que l'aluminium n'est pas un métal possédant une très bonne conductivité électrique (38.10^6 S/m), comparativement au cuivre par exemple (60.10^6 S/m). Cependant, à l'issue du traitement il se crée en surface de l'aluminium « etché » une couche nanométrique d'alumine native qui immunise le collecteur contre la corrosion. Notons que cette propriété est mise à profit pour l'élaboration des électrodes positives de batteries Li-ion du fait des potentiels anodiques élevés subits par ces dernières. De plus, l'aluminium est plus léger que le cuivre (2,70 et 8,96 g/cm³ respectivement) et moins cher.

III.2.1.4) Le séparateur

Le séparateur est placé entre les électrodes positive et négative. Il permet d'empêcher, de manière physique, tout court-circuit par contact entre les deux électrodes constitutives de la cellule capacitive. Par ailleurs, il participe indirectement à la continuité électrique interne du dispositif en servant de contenant à l'électrolyte. Pour ce faire, après imbibition par la solution électrolytique, il doit présenter une conduction ionique maximale. La structure poreuse doit être très ouverte afin de limiter l'obstruction mécanique au transport ionique. En effet, il ne doit pas entraver les charges et décharges très rapides caractéristiques des supercondensateurs. De même que pour les collecteurs de courant, ce travail exploratoire amont ne s'est pas focalisé sur l'optimisation de ce constituant secondaire du supercondensateur. De fait, un séparateur isolant électrique en polycarbonate fin et poreux (Tableau III.3 et figure III.12) a été utilisé. Il s'agit du Treo-Pore PDA (fourni par la compagnie Treofan), spécialement dédié à une utilisation dans les supercondensateurs.

PDA 20		
Epaisseur	μm	20 ±2
Grammage	g/m²	6
Porosité	%	>60

Tableau III.3 : caractéristiques du séparateur (données fournisseur)

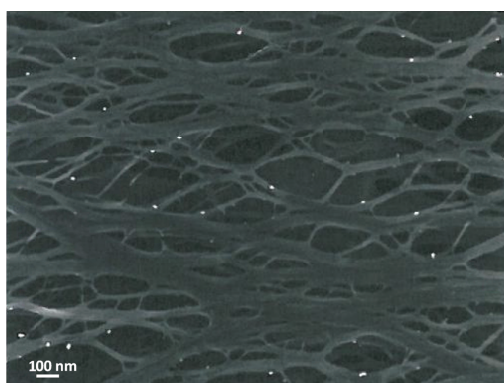


Figure III.12 : image MEB du séparateur PDA20, grossissement x50000, donnée fournisseur

III.2.1.5) L'électrolyte

Comme mentionné auparavant, la solution électrolytique permet d'assurer la continuité électrique du dispositif. Il s'agit en général d'un électrolyte fort (totalement dissocié), symétrique (anions et cations possèdent la même charge), fortement concentré et dissout dans un solvant polaire.

Pour les supercondensateurs symétriques classiques constitués de deux électrodes de carbone activé et fonctionnant sur la base d'une double couche électrochimique, la solution électrolytique la plus commune consiste en un sel, le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et_4NBF_4 , Sigma-Aldrich), dissout à hauteur de 1 mol/L dans de l'acétonitrile (ACN, Sigma-Aldrich). Cet électrolyte très couramment employé est notamment utilisé par Maxwell pour la fabrication de supercondensateurs symétriques commerciaux. Il possède une conductivité importante d'environ 50 mS/cm (35). Dans le cadre de ce travail, cet électrolyte est préparé au laboratoire dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre d'argon.

Pour les systèmes hybrides qui font intervenir une électrode à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, il est nécessaire d'utiliser un sel de lithium et donc un électrolyte habituellement employé dans les batteries. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un électrolyte commercial produit par la société BASF : le LP40. Il est composé d'un sel de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6 , 12,4% en masse) dissout à hauteur de 1 mol/L dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC, 43,8% en masse) et de carbonate de diéthyle (DEC, 43,8% en masse). A température ambiante la conductivité électrique de cette solution électrolytique est d'environ 8 mS/cm (donnée fournisseur).

III.2.2) Electrodes

Cette partie présente les divers procédés de fabrication des électrodes à base de carbone activé et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Tout d'abord, plusieurs techniques ont été testées pour réaliser les électrodes en voie organique. Puis il est apparu judicieux de développer un protocole d'enduction en voie aqueuse, ce qui permet d'obtenir de grandes surfaces d'électrodes en utilisant un solvant non dangereux et peu coûteux.

III.2.2.1) Voie organique

III.2.2.1.a) Le carbone activé

Encre extrudée

Il a d'abord été choisi de préparer une encre par extrusion, en s'inspirant d'un brevet Batscap (34). Le mode opératoire décrit dans le document doit permettre d'obtenir une électrode poreuse qui offre une grande surface spécifique et facilite l'accès des ions à la

matière active. L'invention prévoit également une co-lamination électrode-collecteur. Ne disposant pas de l'équipement nécessaire pour cette étape, l'encre a été extrudée puis enduite (« doctor blade coating »).

Les expériences d'extrusion ont été réalisées au Laboratoire des *Procédés* et des *Composants* pour l'Energie du CEA Grenoble. La formulation de l'encre comporte le carbone activé YP-50F, le noir d'acétylène Y200, un liant (le polyfluorure de vinylidène, PVDF) et un plastifiant porogène (le carbonate de propylène, PC). L'extrudeuse bi-vis (ThermoFisherScientific) utilisée est équipée de deux vis qui comportent différentes zones de transport et de cisaillement. Les matériaux sont introduits au début de la vis, qui est chauffée. La température de la vis est choisie en fonction du polymère utilisé et son suivi est assuré par des thermocouples (Figure III.13 (36)).

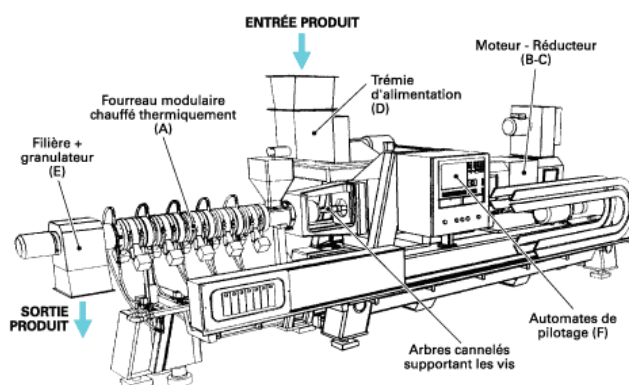


Figure III.13 : schéma d'une extrudeuse, d'après la référence (36)

Tout d'abord, le comportement du mélange liant/plastifiant sans poudre de carbone est étudié. Un mélange de PVDF (Solef, Solvay) à 40% dans le carbonate de propylène (Sigma-Aldrich) est préparé. Après agitation (Turbula, WAB), le gel obtenu est introduit dans l'extrudeuse chauffée à 120°C. Une pâte élastique est obtenue (Figure III.14).



Figure III.14 : extrudât obtenu à partir du mélange PVDF/carbonate de propylène à 120°C

Une température de 120°C permet donc de fluidifier le polymère tout en restant en-dessous du point éclair du carbonate de propylène (132°C).

Une partie de la pâte PVDF/carbonate de propylène précédemment obtenue a alors été réintroduite dans l'extrudeuse, en même temps qu'un mélange à base de carbone (formulation n°1, tableau III.4).

	Composants	Masse (g)
Pâte	PVDF	10
	PC	15
Mélange à base de carbone	Carbone activé	80
	Y200	10
	PC	190

Tableau III.4 : formulation de l'encre extrudée n°1

Cependant l'extrudât obtenu est une pâte trop sèche qui s'effrite et qu'il est donc impossible d'enduire, malgré la quantité importante de carbonate de propylène utilisée (plus de 200 g pour 80 g de carbone activé).

Finalement toutes les poudres sont introduites dans l'extrudeuse en amont du carbonate de propylène (formulation n°2, tableau III.5).

	Composants	Masse (g)
Liquide	PC	180
Mélange de poudres	Carbone activé	80
	Y200	10
	PVDF	10

Tableau III.5 : formulation de l'encre extrudée n°2

Le mélange de poudres est placé dans un doseur qui alimente l'extrudeuse par le biais d'une vis sans fin dont la vitesse peut être ajustée. Le carbonate de propylène est placé dans une ampoule à décanter afin d'être introduit goutte à goutte, juste après le mélange de poudres (Figure III.15).

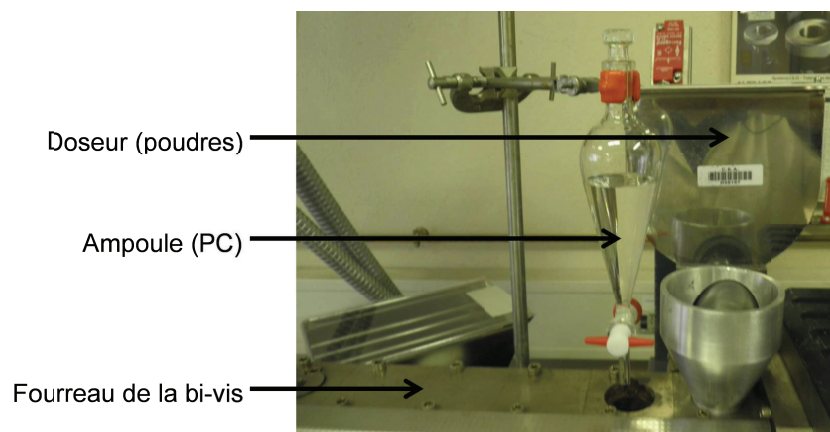


Figure III.15 : dispositifs d'alimentation de l'extrudeuse

Différentes valeurs de vitesses ont été testées pour la bi-vis et pour le doseur poudres afin d'étudier leur impact sur la texture de l'extrudât (Tableau III.6). Le débit de carbonate de propylène est fixé à 3 gouttes par seconde et la température de la vis est maintenue à 120°C.

Vitesse doseur (%)	Vitesse bi-vis (tours/min)	Extrudat
30	50	liquide
40	75	pâte
60	50	poudre
50	75	poudre

Tableau III.6 : texture de l'extrudât en fonction des vitesses du doseur et de la bi-vis

La pâte obtenue est alors passée une seconde fois dans l'extrudeuse afin de la fluidifier davantage, puis l'encre chaude est enduite sur table (Figure III.16). La hauteur de la racle est choisie selon l'épaisseur d'enduction souhaitée (150 µm ici). Le collecteur de courant est une feuille d'aluminium, préalablement chauffée à 60°C pour ne pas figer l'encre trop rapidement. La table est perforée et reliée à une pompe afin de maintenir le collecteur en place par aspiration. L'enduction est séchée une nuit dans une étuve à 60°C.

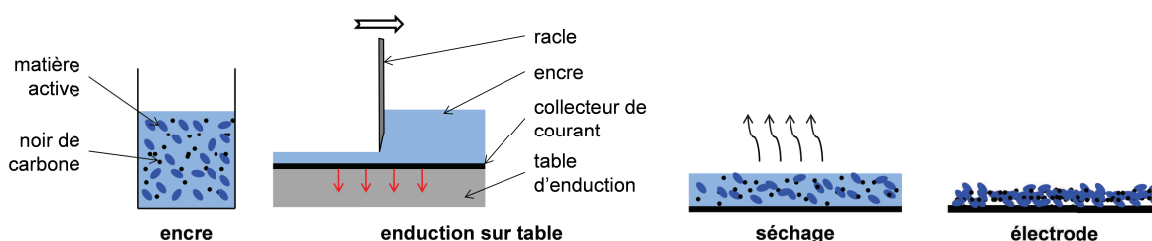


Figure III.16 : étapes du procédé d'enduction

Il est donc possible d'obtenir une électrode de carbone activé par cette méthode. Cependant, les dispositifs d'alimentation de la bi-vis à disposition ne sont pas adaptés, notamment le doseur qui n'est pas prévu pour des poudres mais pour des granulés de polymère. Ainsi il est difficile d'avoir des débits fixes et réguliers en entrée de l'extrudeuse, or la texture de l'extrudât change rapidement lorsque ces débits varient. Ce protocole, pourtant viable à l'échelle industrielle, pose des problèmes de répétabilité dans notre cas. Pour ces travaux de thèse d'autres techniques de fabrication des électrodes ont donc été utilisées. Toutefois le procédé d'extrusion présente des avantages non négligeables : il permet une production en grande quantité et aucun solvant supplémentaire n'est ajouté car le carbonate de propylène, plastifiant et porogène, joue également le rôle de solvant. Il reste une option intéressante, à

condition d'utiliser un équipement parfaitement adapté (doseurs spécifiques pour la poudre et le carbonate de propylène).

Electrode auto-soutenue

Une deuxième approche envisagée est la fabrication d'électrodes de carbone activé autosupportées. Cette technique ne nécessite aucun équipement spécifique et le solvant utilisé est de l'éthanol, qui ne pose pas de problème de toxicité pour l'homme ou l'environnement.

85% de carbone activé, 10% de noir d'acétylène, 5% de liant (polytétrafluoroéthylène, PTFE, Sigma-Aldrich) et de l'éthanol sont placés dans un bécher, sous agitation magnétique. En présence d'éthanol le PTFE fibrille et forme un réseau tridimensionnel. Le mélange est chauffé à 80°C pour évaporer petit à petit l'éthanol et obtenir ainsi une pâte. Cette pâte est ensuite malaxée à température ambiante en ajoutant éventuellement quelques gouttes d'éthanol pour améliorer la fibrillation. Enfin, elle est étalée sur une épaisseur d'environ 1 à 2 mm puis mise à sécher une nuit dans une étuve (Figure III.17).



Figure III.17 : électrode autosupportée de carbone activé

L'électrode autosupportée obtenue après séchage est souple et peut être retravaillée. Ainsi des électrodes de 100 à 120 μm d'épaisseur sont préparées puis découpées et pressées à 6,5 t/cm² sur le collecteur de courant. L'utilisation de l'aluminium etché permet l'adhérence de l'électrode autosupportée, qui en revanche n'adhère pas du tout sur de l'aluminium lisse. Une électrode a été plongée dans l'azote liquide puis pliée afin d'obtenir une cassure nette, l'observation au MEB montre que l'épaisseur de l'électrode est uniforme et que l'adhérence au collecteur est bonne (Figure III.18).

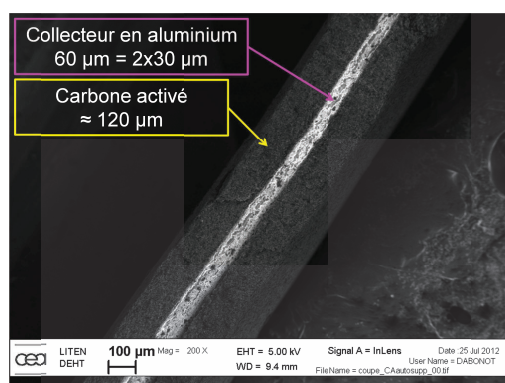


Figure III.18 : image MEB de la coupe d'une électrode autosupportée, grossissement x200

Cette technique permet de réaliser des électrodes de quelques centimètres carrés adaptées à des tests en configuration pile-bouton. En revanche, il était nécessaire de travailler sur une autre méthode permettant la réalisation d'électrodes de plus grande surface.

III.2.2.1.b) Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

L'enduction du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en voie organique est la procédure habituellement utilisée au sein du Laboratoire des Matériaux pour les Batteries pour la réalisation d'électrodes de batteries lithium-ion.

La formulation fait intervenir 80% de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 10% de noir d'acétylène et 10% de liant (PVDF, Solvay). Le solvant utilisé est la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP, Sigma-Aldrich). Une première étape consiste à broyer manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le noir d'acétylène dans du cyclohexane. Après évaporation on obtient une poudre qui est un mélange intime des deux composants. Le PVDF (solution à 12% dans la NMP) et la NMP sont ensuite ajoutés. L'encre est mélangée puis enduite sur le collecteur de courant comme décrit précédemment.

L'inconvénient majeur de ce protocole est l'utilisation de NMP, qui est un solvant Cancérigène-Mutagène-Reprotoxique (CMR).

III.2.2.2) Voie aqueuse : design et optimisation d'un protocole générique pour toutes les électrodes

III.2.2.2.a) Choix du protocole

L'enduction a été retenue, en effet cette méthode permet de préparer rapidement de grandes surfaces d'électrodes avec des épaisseurs reproductibles, contrairement à la technique autosupportée. De plus elle peut être adaptée à grande échelle sur un pilote industriel par exemple. Il a été choisi de formuler une encre aqueuse, on utilise ainsi de l'eau plutôt qu'un solvant organique tel que la NMP qui est classée CMR. Enfin, le but était de définir un

protocole générique qui puisse être utilisé pour le carbone activé et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ainsi que pour la réalisation d'électrodes composites faisant intervenir les deux matières actives.

La formulation se compose de 83% de matière active, 10% de noir de carbone, 3% de carboxyméthylcellulose (CMC, Aqualon) et 4% de styrène-butadiène (SBR, BASF). La CMC est sous forme de solution aqueuse à 2% et le SBR de dispersion aqueuse à 51%. De l'eau est ajoutée pour obtenir l'encre qui sera ensuite enduite. Le protocole est schématisé par le synoptique de la figure III.19, qui indique également les problématiques solutionnées.

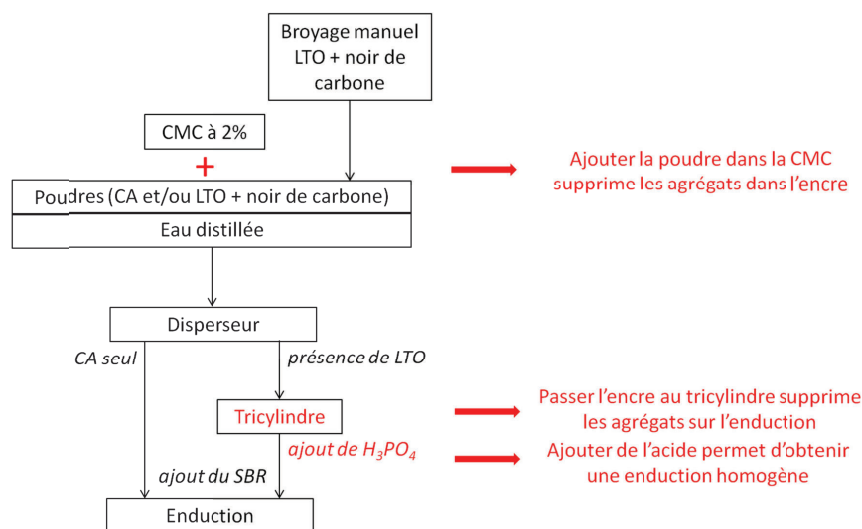


Figure III.19 : synoptique représentant le protocole établi et les problématiques solutionnées

III.2.2.2.b)Elaboration de l'encre

Cette étape est la plus délicate, en effet plusieurs paramètres vont fortement impacter la qualité de l'électrode obtenue.

Ordre d'ajout des composants

Il est impossible d'obtenir une encre homogène en ajoutant les liquides (solution aqueuse de CMC, eau) dans le mélange de poudres : il se forme des amas qui persistent malgré un passage au disperseur (Dispermat). Il faut incorporer le mélange de poudres petit à petit dans la CMC à 2% afin que le gel mouille bien les particules, on évite ainsi les agrégats. La viscosité est ajustée par ajout d'eau distillée au fur et à mesure, la quantité est adaptée selon la matière active (Tableau III.7). En effet il faudra plus d'eau pour mouiller le carbone activé qui possède une surface spécifique plus importante que le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. L'homogénéisation est ensuite assurée par un passage de 10 minutes au Dispermat à 10000 tours par minute.

Electrode	CA	CALTO5050	CALTO3070	LTO
Masse de CA (g)	3	1,5	0,9	0
Masse de LTO (g)	0	1,5	2,1	3
Volume d'eau (mL)	5	3,5	2,9	2

Tableau III.7 : volumes d'eau ajoutés pour des encres faites à partir de 3 g de matière active

Broyage

La mise en œuvre du carbone activé ne fait intervenir aucune étape de broyage.

Pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une première étape consiste à broyer manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et le noir de carbone dans du cyclohexane. Cependant une seconde étape de broyage est nécessaire : une fois l'encre réalisée elle est travaillée au tricylindre (Exakt, Figure III.20) afin d'éviter la présence de agrégats sur l'enduction (Figure III.21). L'encre circule entre trois rouleaux successifs, les agrégats de particules sont alors dispersés du fait de la très faible distance séparant les rouleaux. Ces écartements sont de 50 μm entre les rouleaux 1 et 2 et 20 μm entre les rouleaux 2 et 3 (Figure III.20).

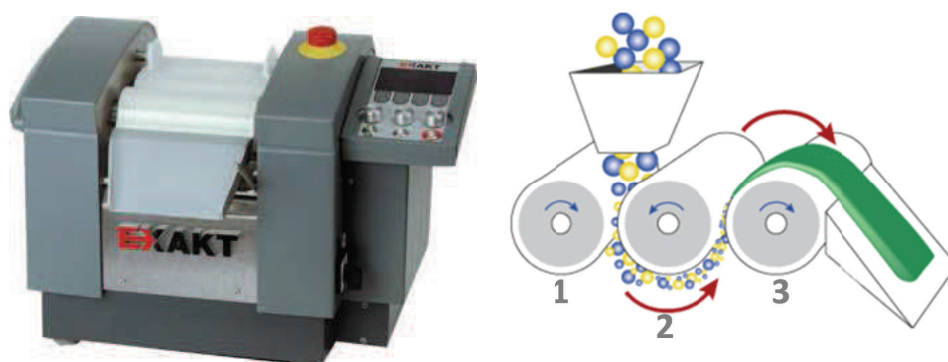


Figure III.20 : tricylindre Exakt, photo et schéma



Figure III.21 : photographie d'agrégats sur une enduction

pH

Une fois encore l'ajustement de ce paramètre n'intervient que pour les encres qui contiennent du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Une enduction réalisée directement après le passage au tricylindre présente après séchage une surface d'aspect granuleux et l'observation au MEB révèle des « cratères » d'une centaine de microns (Figure III.22). Ces cratères sont dus à un dégagement gazeux : le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ préparé en voie aqueuse présente un pH basique pouvant atteindre 11,5 qui provoque la corrosion du collecteur en aluminium. De plus il n'y a pas d'adhérence sur le collecteur car le caractère alcalin de l'encre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ va limiter le gonflement de la CMC. En effet, celui-ci sera maximal pour un pH compris entre 6 et 8 : au-delà les contre-ions Na^+ sont de plus en plus nombreux en solution et vont entraver le gonflement de la CMC (37). De l'acide phosphorique à 42,5% est donc rajouté à l'encre après son passage au tricylindre afin d'abaisser son pH. Ainsi la stabilité de la CMC est assurée et l'homogénéité de l'enduction clairement améliorée, aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique (Figure III.23).

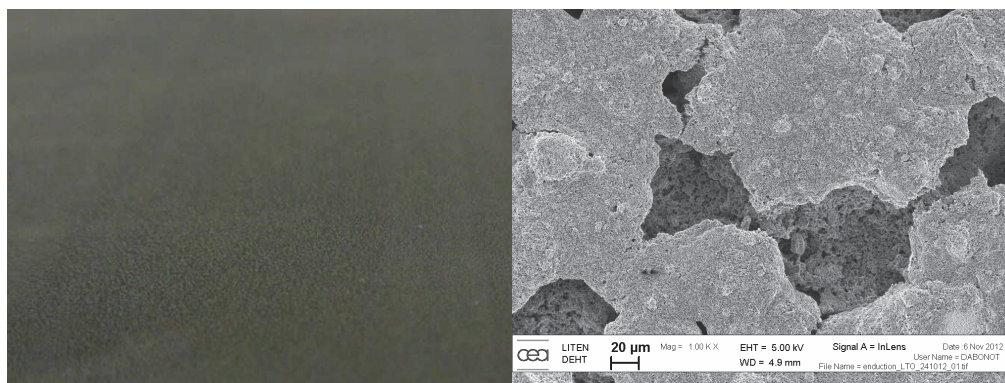


Figure III.22 : surface d'une enduction présentant un aspect granuleux, photographie et image MEB grossissement x1000

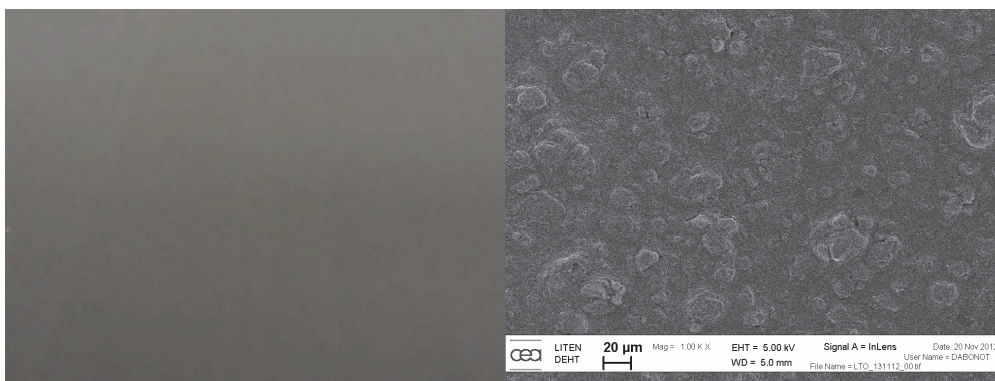


Figure III.23 : surface d'une enduction optimisée, photographie et image MEB grossissement x1000

III.2.2.2.c) Caractérisations physiques des enductions aqueuses

Les électrodes ont été étudiées au MEB pour observer leur morphologie, par DRX pour analyser leur structure et par pycnométrie pour déterminer leur porosité ouverte.

Microscopie électronique à balayage

Les micrographies à grossissement x2000 (Figure III.24(a) (b) et (c)) montrent que la surface des enductions est homogène.

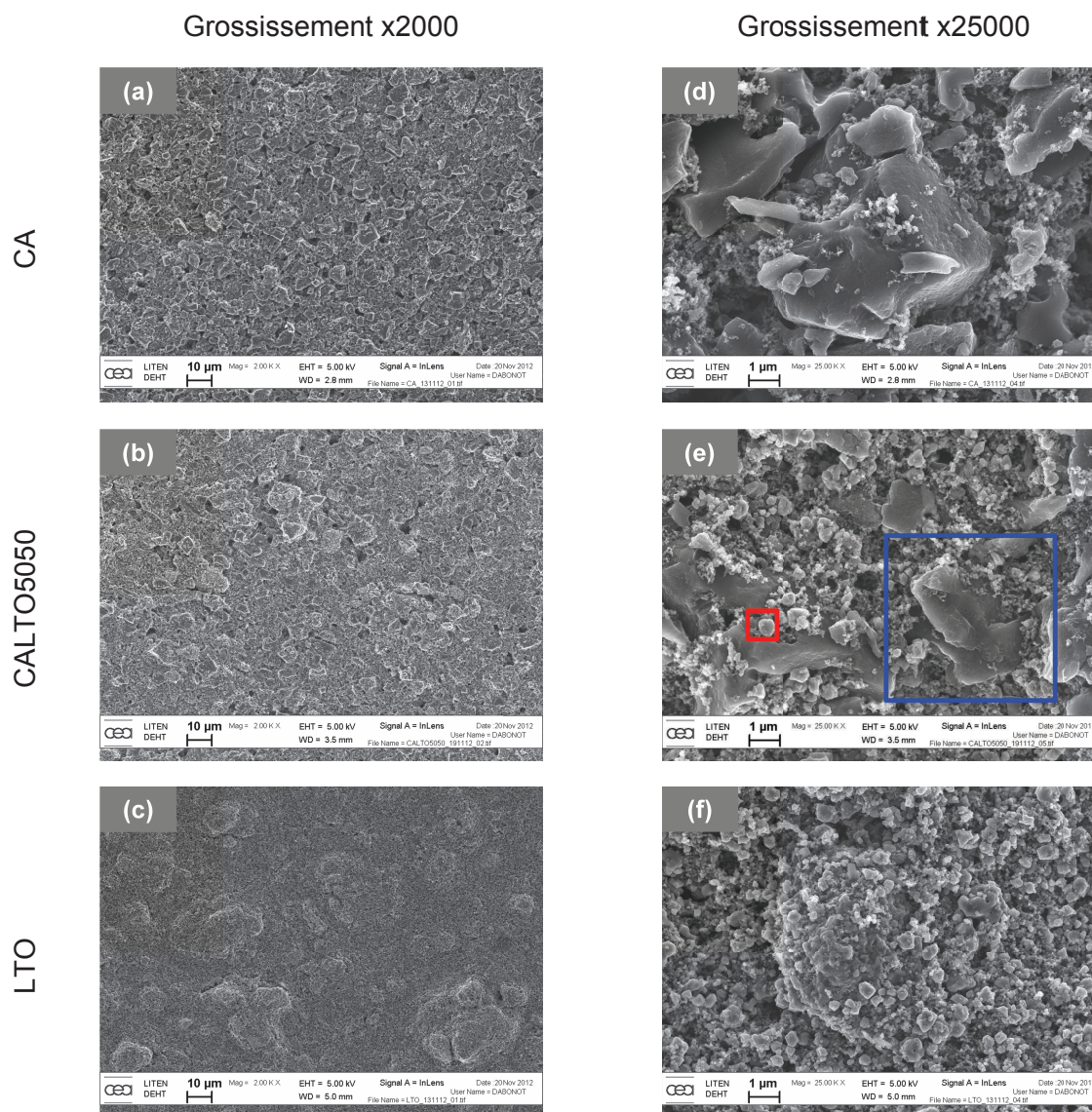


Figure III.24 : images MEB des enductions CA, CALTO5050 et LTO, grossissements x2000 et x25000

La macroporosité est plus importante pour l'électrode CA que pour l'électrode LTO : puisque le titanate possède des particules plus petites on obtient une enduction plus compacte. La micrographie de l'électrode CA (Figure III.24(d)) montre des particules de carbone activé (taille moyenne 5 µm) ainsi que les nanoparticules de noir de carbone (taille moyenne 35 nm). La micrographie de l'électrode LTO (Figure III.24(f)) montre des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

(taille moyenne 0,5 μm) et les nanoparticules de noir de carbone. La micrographie de l'électrode composite CALTO5050 (Figure III.24(e)) montre clairement la présence des deux matières actives, reconnaissables par leurs tailles de particules très différentes : en rouge le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et en bleu le carbone activé. On constate que les petites particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ occupent l'espace disponible entre les plus grosses particules de carbone activé, le mélange intime des deux composants est homogène. L'ajout de carbone activé au $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ permet d'augmenter la conductivité électronique et la porosité de l'électrode, ce qui est bénéfique pour favoriser un meilleur comportement de l'électrode en puissance.

Diffraction des rayons X

Les quatre diffractogrammes sont présentés sur la Figure III.25. Les pics identifiés en rouge correspondent au collecteur de courant en aluminium. En effet via l'augmentation de l'angle entre le faisceau et l'échantillon lors de l'analyse, la profondeur de pénétration du faisceau sonde augmente, entraînant une profondeur d'analyse accrue. Les électrodes étant relativement fines, lorsque l'angle d'analyse approche de la normale à la surface de l'échantillon il devient possible d'analyser le collecteur, ce qui explique la présence de pics correspondant à l'aluminium sur le diffractogramme. Les pics identifiés en orange correspondent au $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le carbone activé possède une structure désorganisée qui se traduit par la présence des deux pics très larges à $2\Theta=26^\circ$ et $2\Theta=43^\circ$. Les diffractogrammes des deux enductions composites présentent naturellement les pics des deux composants. Toutefois, le second pic du carbone activé est masqué par le pic (400) du titanate. Enfin, plus l'électrode contient de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, plus le premier pic du carbone activé s'estompe (flèche verte).

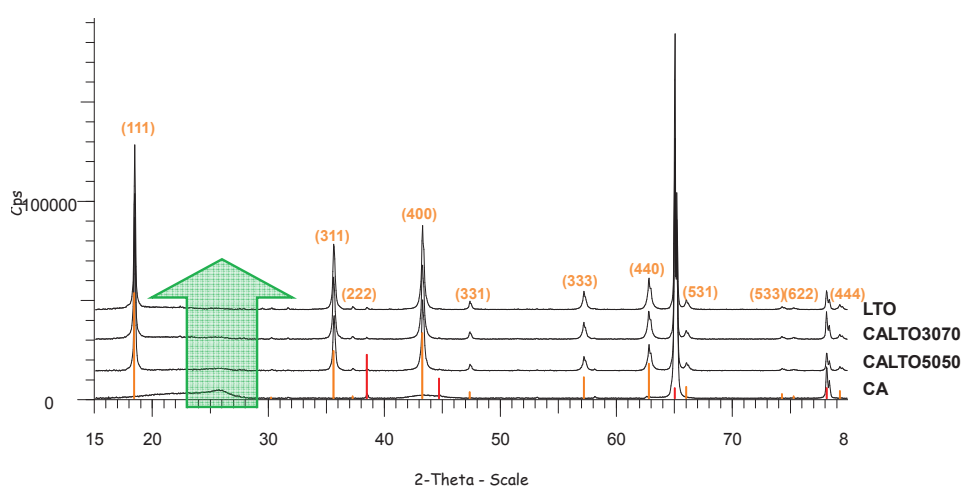


Figure III.25 : diffractogrammes des différentes enductions aqueuses

Pycnométrie

Les mesures de pycnométrie à l'hélium permettent de déterminer la porosité des électrodes. Elles sont effectuées sur 10 pastilles d'électrode de 16 mm de diamètre (soit environ 20 cm²). Le calcul de la densité théorique de l'électrode s'effectue par la formule suivante :

$$d_{th} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}}$$

où x_i est le pourcentage massique et d_i la densité (g/cm³) de chaque constituant (Tableau III.8).

	LTO	CA	Y200	CMC	SBR
d (g/cm ³)	3,5	2,21	1,8	1,59	0,94

Tableau III.8 : densité réelle des matériaux utilisés

La densité apparente est définie suivant la formule :

$$d_{app} = \frac{m}{S \times e}$$

où m , S et e sont respectivement la masse (g), la surface (cm²) et l'épaisseur (cm) d'électrode sans collecteur.

En combinant ces valeurs avec la densité pycnométrique d_{pyc} mesurée (Tableau III.9) il est possible de déterminer les porosités totales, ouvertes et fermées.

Il faut bien sûr déduire la masse et le volume du collecteur en aluminium pour accéder à la densité de l'enduction seule.

	Epaisseur moyenne (μm)	d_{th} (g/cm ³)	d_{app} (g/cm ³)	d_{pyc} (g/cm ³)
LTO	36,1	2,824	1,230	2,405
CALTO3070	43,0	2,528	0,842	1,595
CALTO5050	81,6	2,362	0,788	2,015
CA	126,0	2,030	0,606	1,892

Tableau III.9 : densités des enductions

La figure III.26(a) représente les porosités des différentes enductions aqueuses, la porosité totale se situe autour de 70%. Pour toutes les formulations la porosité est majoritairement ouverte, ce qui permettra un bon accès de l'électrolyte et donc une utilisation optimale des électrodes. Les particules de carbone activé étant plus grosses et beaucoup plus poreuses que celles de Li₄Ti₅O₁₂, il est logique d'obtenir une porosité plus importante en présence de carbone activé.

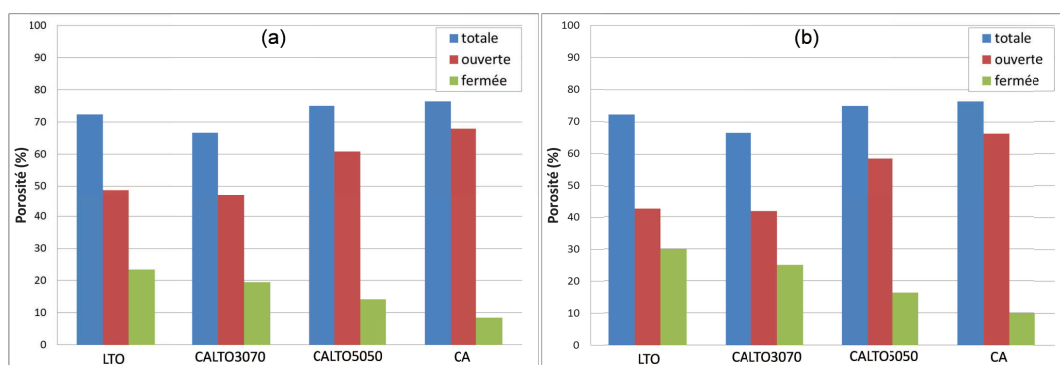


Figure III.26 : porosités des électrodes (a) avant et (b) après avoir considéré la porosité de l'aluminium

La présence du collecteur en aluminium etché lors des mesures peut induire des incertitudes dans les résultats, d'autant que pour les calculs de porosité sa contribution a été négligée. En fait une mesure rapide révèle que la densité de l'aluminium etché est d'environ $2,3 \text{ g/cm}^3$ contre $2,7$ pour l'aluminium massif, ce qui correspond à une porosité d'environ 15% due à sa surface rugueuse. Une correction des calculs de porosité mène à des valeurs de porosité ouverte un peu plus faibles que précédemment, mais toujours supérieures à 40% (Figure III.26(b)). De plus, on remarque que plus les électrodes sont fines, plus le pourcentage volumique d'aluminium dans l'échantillon est élevé et donc plus les corrections sont importantes.

III.3) Capacités des matériaux et des systèmes

Il est nécessaire de déterminer les capacités des matériaux utilisés à partir desquelles seront calculées les capacités des systèmes symétriques ou hybrides.

III.3.1) Mesure de la capacité des électrodes

Chaque matériau a été testé en demi-cellule face à une électrode de lithium, sur une fenêtre de potentiel correspondant globalement à son fonctionnement en cellule complète. Les figures III.27 (a) et (b) correspondent respectivement aux électrodes CA et CALTO5050, CALTO3070, LTO. La densité de courant est indiquée en mA par gramme de matière active.

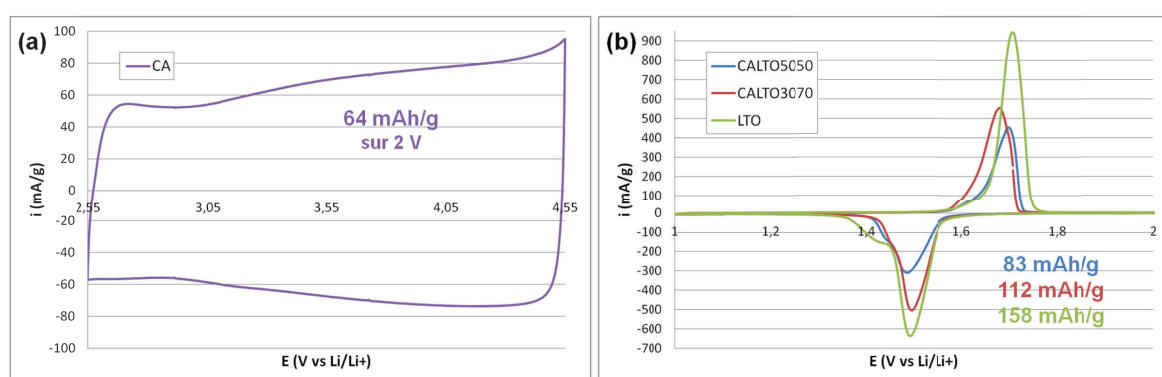


Figure III.27 : voltampérogrammes des demi-cellules (a) CA/Li à 0,56 mV/s et (b) CALTO5050/Li en bleu, CALTO3070/Li en rouge, LTO/Li en vert à 0,1 mV/s.

Les charges massiques calculées à partir de l'aire de ces voltampérogrammes sont de 158 mAh/g pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 112 mAh/g pour CALTO3070 et 83 mAh/g pour CALTO5050. Pour le carbone activé et sur une fenêtre de 2 V on mesure 64 mAh/g, soit une capacité massique de 115 F/g.

Il est nécessaire de connaître ces valeurs pour pouvoir étudier ultérieurement l'équilibrage des systèmes hybrides. On note de nouveau le comportement capacitif du carbone activé (la densité de courant est quasi constante lors du balayage en potentiel) et faradique du titanate de lithium (l'insertion et la désinsertion des ions lithium correspondent à des pics de courant à des potentiels donnés).

III.3.2) Calcul de la capacité des systèmes

III.3.2.1) Pour les systèmes symétriques

Pour les systèmes symétriques qui font intervenir deux électrodes capacitives de carbone activé, on écrit :

$$\frac{1}{C_{\text{système}}} = \frac{1}{C_{\text{positive}}} + \frac{1}{C_{\text{négative}}}$$

Les capacités C_{positive} et $C_{\text{négative}}$ (F) sont calculées en multipliant la valeur mesurée de 115 F/g par la masse de matière active de chaque électrode. La valeur de charge (en mAh) est ensuite calculée selon la formule :

$$Q_{\text{système}} = C_{\text{système}} \times E \times \frac{1000}{3600}$$

Où E (V) est la fenêtre de potentiel utilisée lors du cyclage, typiquement 2,5 V.

III.3.2.2) Pour les systèmes hybrides

Ces systèmes font intervenir une électrode positive de supercondensateur, capacitive, en carbone activé, et une électrode négative de batterie, faradique, à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

On calcule facilement la charge (en mAh) de l'électrode négative à partir de la charge massique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:

$$Q_{\text{négative}} = m_{\text{LTO}} \times Q_{\text{LTO}} = m_{\text{LTO}} (\text{g}) \times 158$$

On estime la charge (en mAh) de l'électrode positive de carbone activé :

$$Q_{\text{positive}} = m_{\text{CA}} \times Q_{\text{CA}} = m_{\text{CA}} (\text{g}) \times 64$$

la valeur de 64 mAh/g étant la valeur maximale qui peut être atteinte si l'électrode de carbone activé balaye une fenêtre de potentiel de 2 V.

Et la charge du système est fixée par celle de l'électrode limitante :

$$Q_{\text{système}} = \min (Q_{\text{positive}} ; Q_{\text{négative}})$$

III.4) Etude électrochimique des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Afin de mieux cerner le comportement électrochimique du titanate de lithium, des tests électrochimiques ont été menés avec un triple objectif :

- Appréhender la proportion nécessaire de noir de carbone à introduire dans la formulation de l'électrode afin de tirer au mieux parti de l'électroactivité du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ malgré son comportement isolant,
- Etudier le comportement du titanate de lithium dans des régimes électrochimiques représentatifs d'une utilisation en supercondensateur,
- Optimiser le comportement de l'électrode après enduction via un calandrage approprié permettant de maximiser l'apport concomitant d'ions lithium par diffusion électrolytique et d'électrons via la percolation du réseau de carbone conducteur et son interconnexion avec les particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Pour ce faire, un panel de caractérisations électrochimiques a été mis en œuvre, incluant la spectroscopie d'impédance, la voltampérométrie cyclique ou encore la chronopotentiométrie.

III.4.1) Pourcentage de noir de carbone dans l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

La conductivité électronique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ étant faible ($< 10^{-13}$ S/cm), tout comme celle de la majorité des oxydes électroactifs utilisés dans les batteries, du noir de carbone est classiquement ajouté lors de la réalisation des électrodes afin de créer un réseau de percolation électrique permettant d'alimenter le plus efficacement possible les réactions d'insertion prenant place dans chaque particule de titanate. Toutefois, il n'existe pas de méthodologie établie fixant l'apport de carbone dans la formulation des électrodes et celle-ci doit être affinée pour chaque matériau testé. Dans ce contexte, quatre formulations ont été évaluées afin de déterminer la quantité de noir de carbone qui permettra de minimiser la résistance des électrodes. Pour cela le pourcentage de liant est maintenu constant et égal à 10% et le pourcentage de noir de carbone varie de 5 à 12,5% (Tableau III.10).

Enduction n°	% LTO	% noir de carbone
1	85	5
2	82,5	7,5
3	80	10
4	77,5	12,5

Tableau III.10 : formulations d'électrodes testées (pourcentages massiques)

Les électrodes sont testées face à des électrodes de carbone activé dont la formulation ne varie pas et dont la charge est en excès vis-à-vis du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Des voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayage sont réalisées entre 1 et 3 V (Figure III.28). Les vitesses de 0,56 ; 5,6 et 20 mV/s correspondent respectivement à des cycles de 2 h ; 12 min et 3 min 20 s. Afin de comparer les courbes, la densité de courant représentée est calculée à

partir de la masse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de l'électrode. On note la forme particulière des voltampérogrammes pour ces systèmes carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui sera détaillée ultérieurement dans la partie 5 de ce chapitre.

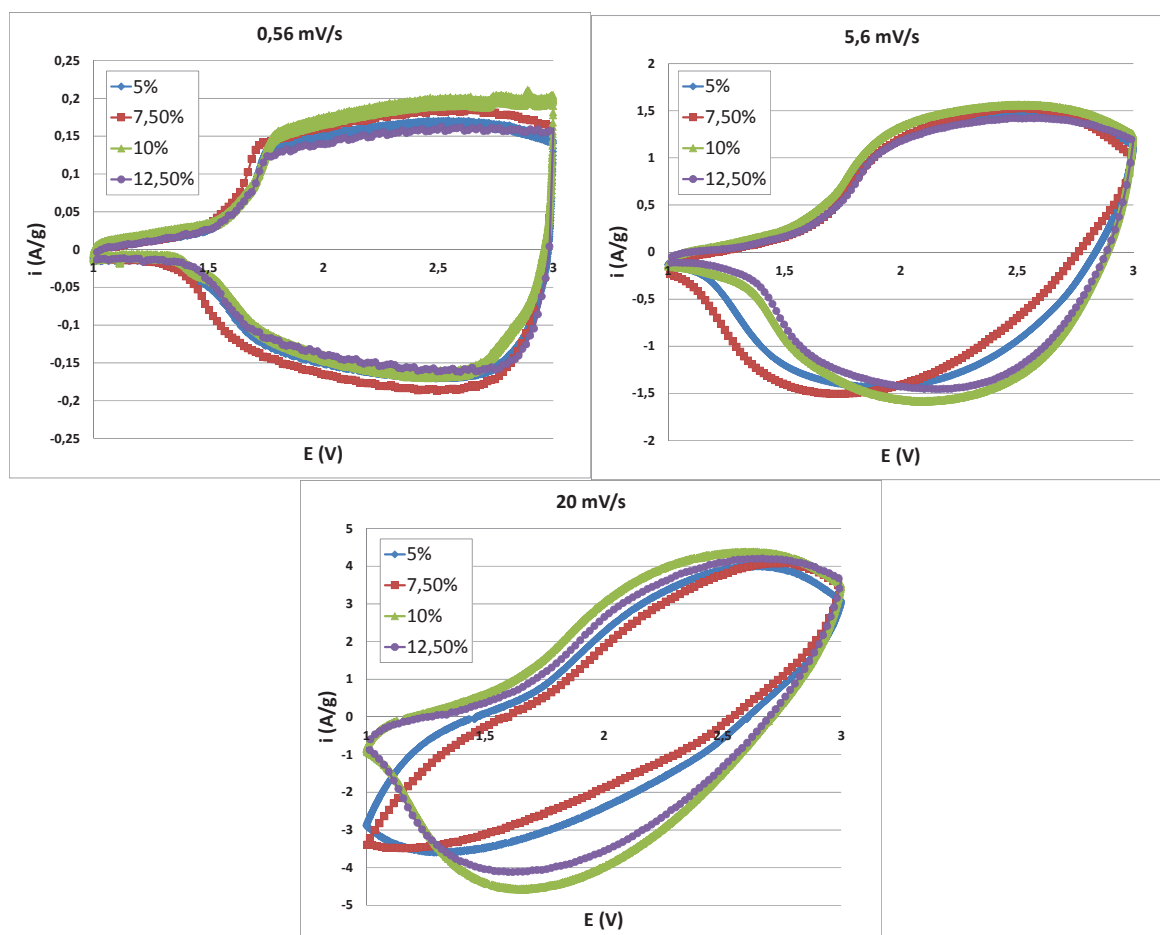


Figure III.28 : voltampérogrammes obtenus pour les quatre formulations (5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 % de noir de carbone) des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à 0,56 ; 5,6 et 20 mV/s

A 0,56 mV/s les quatre courbes sont superposées, l'influence du pourcentage de noir de carbone n'est pas visible. En revanche, aux vitesses plus importantes il apparaît que les performances des électrodes à 5 et 7,5% de noir de carbone (courbes bleue et rouge) sont dégradées par rapport aux électrodes à 10 et 12,5% (courbes verte et violette) : les voltampérogrammes se déforment et l'aire sous la courbe (et donc la capacité) diminue. En voltampérométrie cyclique on représente le courant en fonction du potentiel, donc d'après la loi d'Ohm la déformation « oblique » observée traduit un comportement plus résistif. Au final c'est l'électrode comportant 10% de noir de carbone qui semble être la moins résistive. Pour compléter ces premières observations et valider cette composition optimale, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les piles boutons. Les spectres présentés sur la figure III.29 ont été réalisés au potentiel de circuit ouvert (environ 2,4 V), atteint après une période de cyclage (voltampérométries cycliques) puis une période

de repos. L'amplitude du signal sinusoïdal est de 10 mV et la fréquence varie de 100 kHz à 10 mHz.

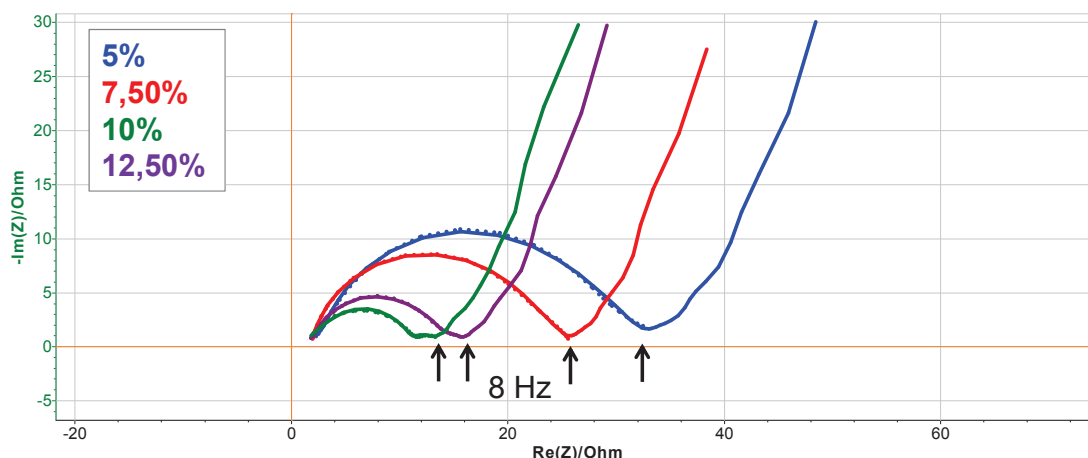


Figure III.29 : spectres d'impédance obtenus pour les quatre formulations (5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 % de noir de carbone), lissages (en pointillés) de la boucle haute fréquence conformément au modèle électrique présenté figure III.30

A première vue les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique sont en accord avec ceux de voltampérométrie cyclique : les électrodes comportant 10 et 12,5% de noir de carbone sont les moins résistives comme le montre macroscopiquement la contraction de la boucle haute fréquence incorporant la réaction faradique associée au comportement redox du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Cette boucle, qui correspond à des fréquences supérieures à 8 Hz, a été lissée à l'aide de la fonction Z Fit du logiciel EC-Lab et modélisée par un circuit équivalent $R_1 + Q_2/R_2 + Q_3/R_3$ (Figure III.30).

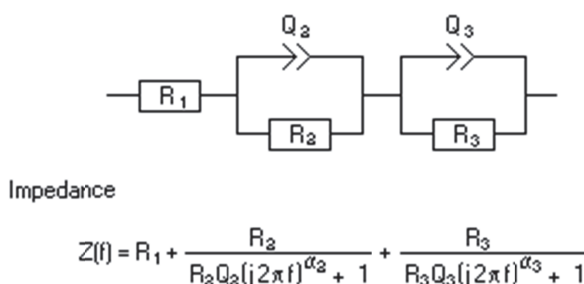


Figure III.30 : circuit équivalent utilisé pour le lissage

Q_2 et Q_3 représentent des éléments à phase constante, ils sont utilisés plutôt que des condensateurs C pour tenir compte de la rugosité et de la porosité des électrodes. On définit R_1 comme la résistance haute fréquence (R_{hf}), due notamment à la résistivité de l'électrolyte et à la connectique. On estime que R_2 et R_3 correspondent à des résistances de transfert de

charge apparent ($R_{tc_{app}}$). Cette approximation permet une étude qualitative, afin de comparer le comportement des quatre électrodes. En réalité le système est plus complexe, une électrode faisant intervenir des interactions électrostatiques et l'autre un phénomène d'insertion. Notamment, il est possible d'entrevoir sur le spectre correspondant au chargement en noir de carbone de 10% l'existence d'une troisième boucle à des fréquences voisines de 8 Hz. De plus, cette simulation n'intègre pas les composantes basse fréquence classiquement associées au transfert de matière.

Ainsi cette dernière partie basse fréquence présente une caractéristique répétable quelle que soit la composition de l'électrode négative avec un épaulement pour des fréquences situées au-delà du Hz, suivi d'une partie linéaire pour les plus basses fréquences. Cette dernière présente une orientation médiane caractéristique d'un comportement mixte électronique ionique intermédiaire entre une évolution capacitive (droite verticale) attendue pour une capacité pure et/ou pour un système électrochimique immobilisé (le titane multivalent de l'électrode négative étant la matière électroactive de la réaction faradique) et un comportement transitoire dominé par la diffusion des ions lithium (Warburg à 45°). Notons toutefois que le spectre d'impédance obtenu dans ce travail est tout à fait caractéristique des résultats présentés dans la littérature pour des électrodes en titanate (particules non nanométriques sans hiérarchisation de structure via l'introduction de composés supports conducteurs tels que le graphène par exemple) (38) (39).

Au-delà de ces considérations morphologiques, il est cependant difficile d'attribuer finement ces différents comportements car ces mesures ont été faites sur un système non optimisé (calandrage, équilibrage) monté en pile bouton sans adjonction d'une électrode de référence permettant de circonscrire les compartiments anodique et cathodique. De plus, ce dispositif présente une maîtrise toute relative des composantes résistives associées au séparateur et aux prises de contact comme le montre la variabilité de la composante résistive haute fréquence (Tableau III.11).

Néanmoins, afin de produire une analyse comparative de ces spectres, nous nous sommes contentés ici d'un ajustement des composants équivalents afférents à la boucle haute fréquence qui est la plus affectée par la composition de l'électrode négative. Les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont données dans le tableau III.11. Le paramètre χ^2/\sqrt{N} est équivalent à une erreur, χ^2 étant le critère statistique que le logiciel cherche à minimiser lors du lissage et N le nombre de points considérés. Notons ici que les quatre valeurs de χ^2/\sqrt{N} sont du même ordre de grandeur (10^{-2}), ce qui autorise la comparaison des paramètres de lissage.

% de noir de carbone	5	7,5	10	12,5
$R_1 (\Omega)$	1,25	1,75	1,28	0,94
$Q_2 (F.s^{\alpha-1})$	13.10^{-6}	11.10^{-6}	43.10^{-6}	17.10^{-6}
α_2	0,91	0,88	0,73	0,88
$R_2 (\Omega)$	21,01	19,42	10,31	9,51
$Q_3 (F.s^{\alpha-1})$	5.10^{-3}	2.10^{-3}	10.10^{-3}	18.10^{-3}
α_3	0,38	0,66	0,82	0,30
$R_3 (\Omega)$	13,87	4,87	2,48	7,95
$R_2 + R_3 (\Omega)$	34,88	24,29	12,79	17,46
χ^2/\sqrt{N}	0,014	0,007	0,018	0,005

Tableau III.11 : valeurs des paramètres de lissage

La valeur de la résistance R_1 (électrolyte et connectique) peut, malgré sa variabilité, être considérée globalement constante (au regard de l'évolution enregistrée pour les autres composantes du circuit équivalent) quel que soit le pourcentage de noir de carbone (Figure III.31, en bleu). En revanche la somme des résistances R_2+R_3 varie de façon importante, présentant une valeur minimale pour une proportion de noir de carbone de 10% (Figure III.31, en rouge).

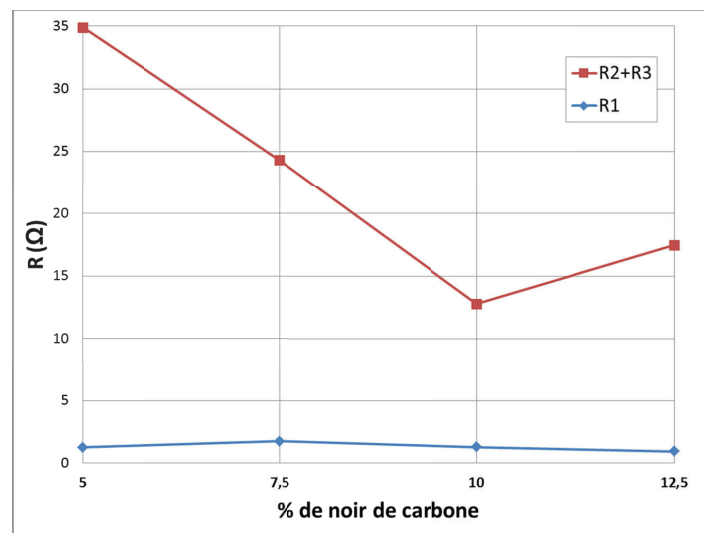


Figure III.31 : évolution des résistances en fonction du pourcentage de noir de carbone

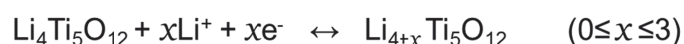
Ces résultats confirment ceux obtenus par voltampérométrie cyclique : l'électrode qui contient 10% de noir de carbone présente la résistance la plus faible. En dessous de 10%, la quantité de noir de carbone n'est pas suffisante pour minimiser la résistivité interne au matériau d'électrode. Au-delà (12,5%) la teneur devient trop importante et perturbe la cohésion de l'électrode : elle est plus friable et les contacts inter-granulaires sont a priori moins bons. On peut supposer que l'évolution enregistrée est essentiellement liée à la percolation électronique du matériau au vu de la reproductibilité des caractéristiques basse fréquence qui ne sont pas affectées par la teneur en carbone (une limitation de l'apport en

lithium par blocage de la porosité aurait été observée au travers d'une diminution de la pente à basse fréquence pour tendre vers un comportement dominé par la diffusion).

Ces résultats de voltampérométrie cyclique et de spectroscopie d'impédance valident l'utilisation de la formulation avec 10% de noir de carbone, qui est la moins résistive et permet de conserver une bonne cohésion de l'électrode. Sur cette base, il est désormais possible d'appréhender plus finement le comportement électrochimique intrinsèque au titanate de lithium en s'affranchissant des limitations inhérentes à la percolation électronique du matériau d'électrode.

III.4.2) Comportement électrochimique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Pour rappel, il est en théorie possible d'insérer trois ions Li^+ dans la structure spinelle du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:



Ceci étant, cette stœchiométrie ne reflète que la capacité d'échange de notre composé d'insertion mais n'augure en rien de la dynamique d'échange ni de l'équivalence des différents sites d'insertion (octaédriques et tétraédriques). Il est notamment important de souligner ici que l'utilisation du titanate en supercondensateur hybride requiert des régimes de cyclage intenses ($> 10\text{C}$) généralement négligés par les études reportées dans la littérature associée aux batteries. Ce paragraphe présente une investigation du comportement dynamique haut régime du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par voltampérométrie cyclique et cyclage galvanostatique.

III.4.2.1) Voltampérométrie cyclique

Pour débiter l'étude du comportement électrochimique du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lors de l'insertion / désinsertion des ions Li^+ , des voltampérométries cycliques ont été réalisées en demi-cellule, face à une électrode de lithium métal et à différentes vitesses de balayage (Figure III.32).

Au premier abord, la réponse voltampérométrique du titanate à faible vitesse de balayage présente un couple de pics représentatifs d'un système quasi-réversible. Comme attendu pour ce type de système, l'augmentation de la vitesse de balayage se traduit par une augmentation du courant. Cependant, comme on peut le constater sur les voltampérométries cycliques de la figure III.32, de façon concomitante, une large augmentation de l'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique est observée, dénotant au final un système relativement lent.

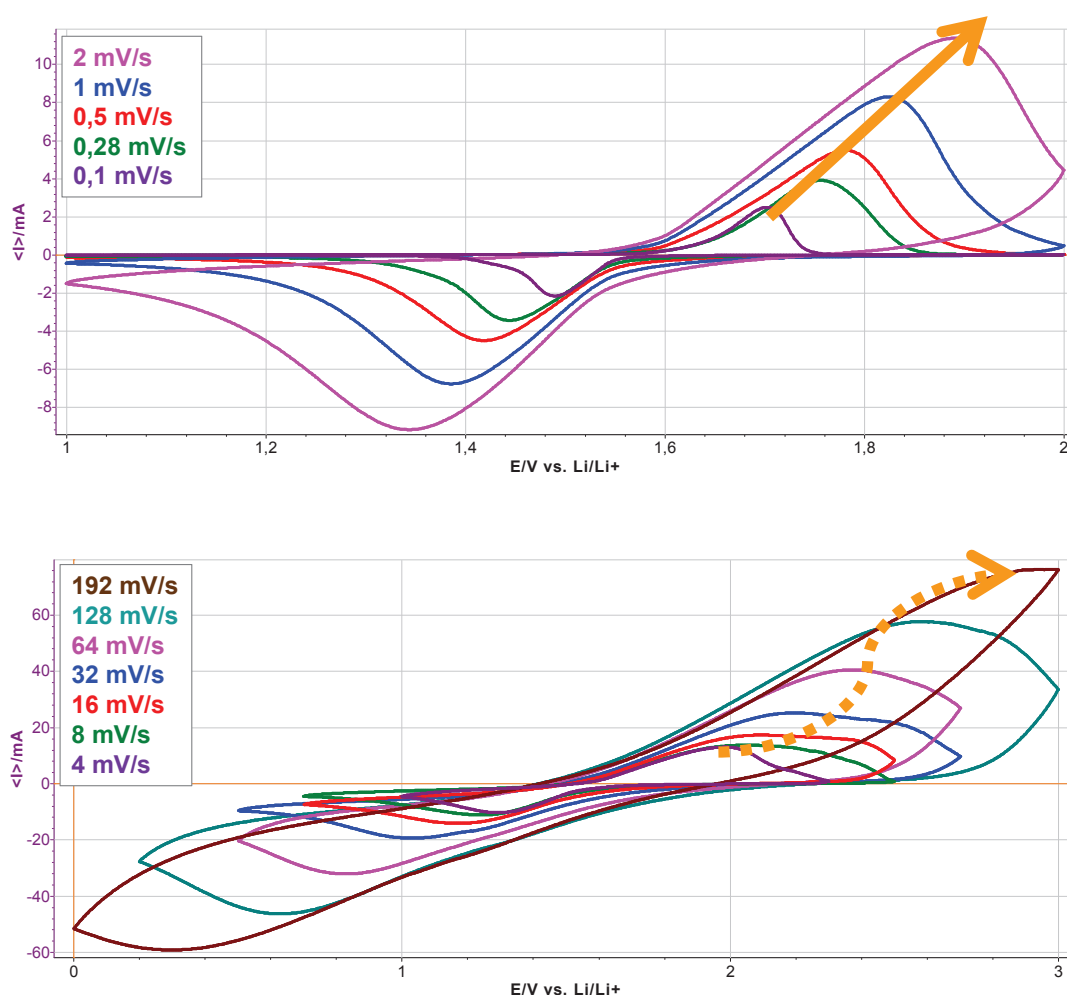


Figure III.32 : voltampérogrammes d'une demi-cellule LTO/Li à différentes vitesses de balayage

Si l'on considère le pic cathodique, pour les faibles vitesses de balayages ($< 32 \text{ mV/s}$) celui-ci présente une forme symétrique classiquement observée pour un système redox immobilisé, en l'occurrence ici celui lié aux différentes valences du titane dans le titanate (notons toutefois que cette symétrie disparaît pour les plus fortes vitesses du fait d'une consommation incomplète du matériau : pas de retour à courant nul avant le potentiel d'inversion). En effet, dans le cas d'un système transitoire, une asymétrie des pics est généralement clairement visible avec un front de montée suivant une forme sigmoïdale (fonction vague) et un front de descente Cottrellien. Au contraire, quelle que soit la vitesse de balayage, le pic anodique présente une déformation importante sans aucune symétrie de pic. Plus particulièrement, au-delà de 8 mV/s , un couple de pics apparaît nettement sur le voltampérogramme. Ce dédoublement du pic anodique dénote une cinétique d'extraction différenciée du lithium. Notons par ailleurs que cette déformation du pic anodique n'est pas un artefact de mesure si l'on considère l'existence d'un point d'inflexion sur le plateau du

titanate tel qu'observé sur les chronopotentiogrammes enregistrés lors de la désinsertion du lithium à fort régime (Figure III.35).

Ce phénomène n'est généralement pas discuté dans la littérature, les voltampérométries étant la plupart du temps effectuées à de très faibles vitesses de balayage de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{V/s}$. Toutefois, la déformation du pic anodique liée à la désinsertion du lithium est souvent observable, même si elle n'est pas exploitée, lorsqu'une étude approfondie par voltampérométrie est menée (40) (41).

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe introductif de ce troisième chapitre, le lithium s'insère dans deux types de sites : octaédriques (16c et 16d) et tétraédriques (8a). Par ailleurs, le titanate présente une anisotropie d'insertion entre les facettes (110) énergétiquement favorables (sites 16d) et les facettes (111) (sites 16c et 8a). Cette anisotropie d'insertion a récemment été démontrée par des calculs théoriques (42) et pourrait expliquer ce dédoublement lors de la désinsertion. Une autre possibilité pourrait provenir d'une différenciation entre sites tétra et octaédriques. Ce phénomène intéressant aurait mérité une étude approfondie que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de mener. Pour cela, une étude sur une plus grande gamme de vitesses de balayage et sur une couche mince de titanate (permettant d'éviter les limitations inhérentes à la diffusion des ions lithium dans le volume du matériau d'électrode) pourrait être envisagée. Cette étude pourrait être menée par exemple à l'aide d'une microélectrode à cavité. Cette configuration permettrait de minimiser les facteurs résistifs et le rôle de la contre électrode dans la mesure tout en apportant la possibilité d'implémenter une électrode de référence dans le milieu électrolytique.

Au-delà de la morphologie du couple de pics associé à l'insertion et à la désinsertion du lithium, l'analyse de l'évolution de l'intensité des pics anodique et cathodique avec la vitesse de balayage permet d'apporter des indications quant aux phénomènes limitants intervenant dans le système. La figure III.33 reprend l'évolution de l'intensité du pic anodique avec la vitesse de balayage (Figure III.33(a)) ou la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure III.33(b)), la linéarité de chaque courbe dénotant un fonctionnement du matériau d'électrode respectivement soit en régime temporel (dominé par le transfert électronique sur site) soit en régime transitoire (dominé par la diffusion).

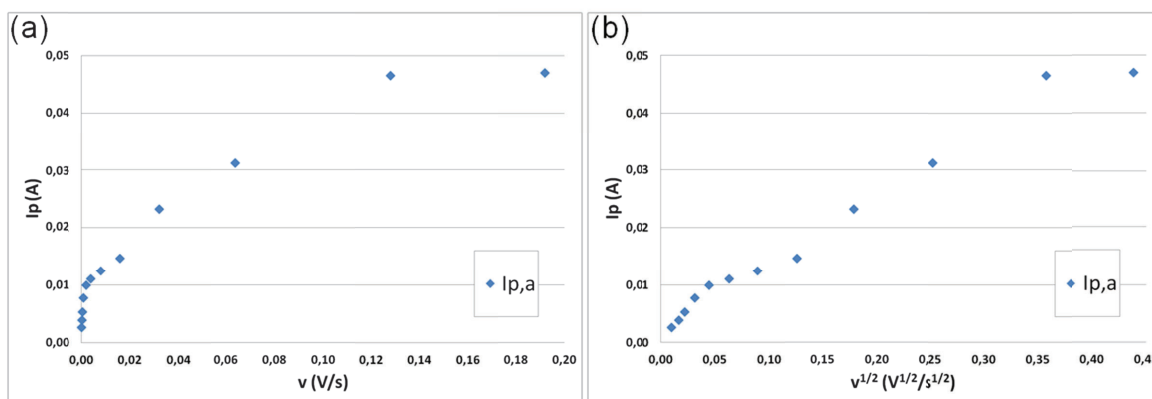


Figure III.33 : évolution du courant de pic anodique en fonction de (a) la vitesse de balayage et (b) la racine carrée de la vitesse de balayage, lors de l'étude du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en demi-pile face au lithium

Comme l'avait montré l'analyse par impédance, la présence d'un « pseudo Warburg » avec une pente supérieure à 45° en lieu et place d'une verticale à basse fréquence dénote d'un comportement mixte entre limitation par la diffusion des espèces et transfert de charge. L'analyse de l'évolution de l'intensité des pics anodique et cathodique avec la vitesse de balayage aboutit à des conclusions similaires. Pour les faibles vitesses, le régime de fonctionnement est temporel et correspond à une limitation par évolution sur site associée à l'oxydoréduction du titane. A plus grande vitesse, l'évolution linéaire du courant de pic avec la vitesse de balayage n'est plus respectée. Toutefois l'intensité des pics n'est pas proportionnelle à la racine carrée, dénotant un régime qui n'est pas totalement dominé par la diffusion comme nous l'avons vu par impédance. Il est intéressant de noter que Come et al. ont observé un comportement similaire pour des supercondensateurs utilisant le carbone activé en négative et le LiFePO_4 en positive (43). Les auteurs proposent alors un comportement mixte entre évolution sur site et diffusion, avec une dépendance de l'intensité des pics anodiques ou cathodiques suivant l'équation d'évolution suivante :

$$I_p = k_1 v + k_2 \sqrt{v}$$

Sur les voltampérogrammes de la figure III.32, l'écart de potentiel inter-pics augmente sensiblement avec la vitesse de balayage démontrant que le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ n'est pas un système rapide. Afin d'analyser ce comportement, les potentiels de pics $E_{p,a}$ et $E_{p,c}$ sont tracés en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (Figure III.34).

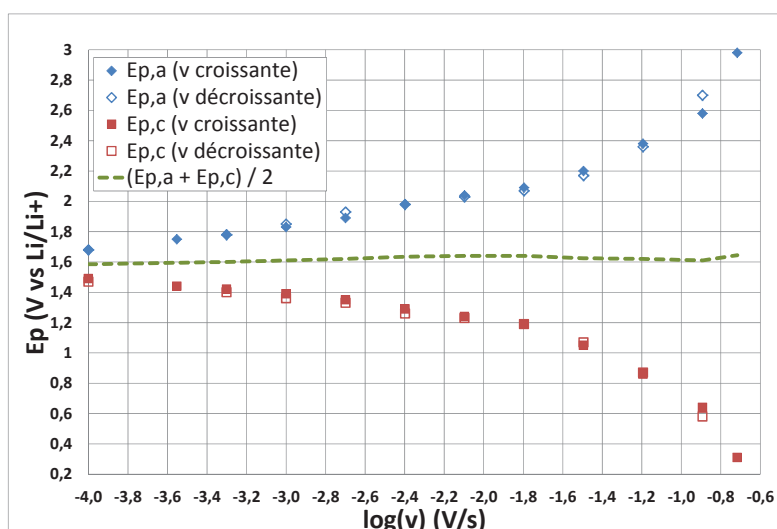


Figure III.34 : évolution des potentiels de pics et de leur demi-somme en fonction du logarithme de la vitesse de balayage

L'écart entre les pics ΔE_p varie avec la vitesse de balayage, en revanche leur demi-somme (en pointillé vert sur la courbe III.34), représentant le potentiel d'équilibre du système, est constante prenant une valeur voisine de 1,6 V/Li/Li⁺ cohérente avec les données de la littérature (44). $E_{p,a}$ et $E_{p,c}$ ont été mesurés pour des vitesses de balayage croissantes (de 0,1 à 192 mV/s) puis décroissantes (de 192 à 0,1 mV/s) : les valeurs sont identiques, aucun effet d'hystérésis n'est visible. Ce résultat est en accord avec le comportement quasi-réversible du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Toutefois, cette quasi-réversibilité n'est effective que dans une gamme de vitesse de balayage comprise entre 0,1 et 32 mV/s pour laquelle les potentiels de pic évoluent peu. Au-delà, la distance inter-pics évolue brutalement, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ devenant par nature irréversible pour ces trop grandes vitesses de balayage. Via l'utilisation de la théorie de Laviron (relative à un système EC en solution) (45) et à son adaptation par Matsuda et al. pour un système immobilisé (46), il est alors possible de tirer de la linéarisation des branches anodique et cathodique les constantes de transfert a_a et a_c , mais aussi la constante cinétique apparente de la réaction en jeu en leur point d'intersection. Toutefois, cette analyse n'est pas possible ici faute de mesures à des vitesses de balayage élevées. Comme pour l'analyse de la séparation des pics de désinsertion, l'utilisation d'une microélectrode à cavité permettrait d'aller vers de plus grandes vitesses de balayage pour accéder à ces paramètres.

L'exploitation des voltampérogrammes et le tracé des deux graphes précédents permet de déterminer que l'insertion / désinsertion des ions Li^+ dans la structure spinelle du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ constitue un système semi-rapide (quasi-réversible), contrôlé à la fois par la diffusion et par le transfert de charge. Ainsi, on peut s'attendre à ce que le comportement du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, très bon à faible régime, se dégrade de façon importante au-delà d'un certain régime de cyclage.

III.4.2.2) Cyclage galvanostatique

Une demi-cellule est déchargée à courant constant pour des régimes entre C et 20C. L'allure des profils est représentée sur la figure III.35(a).

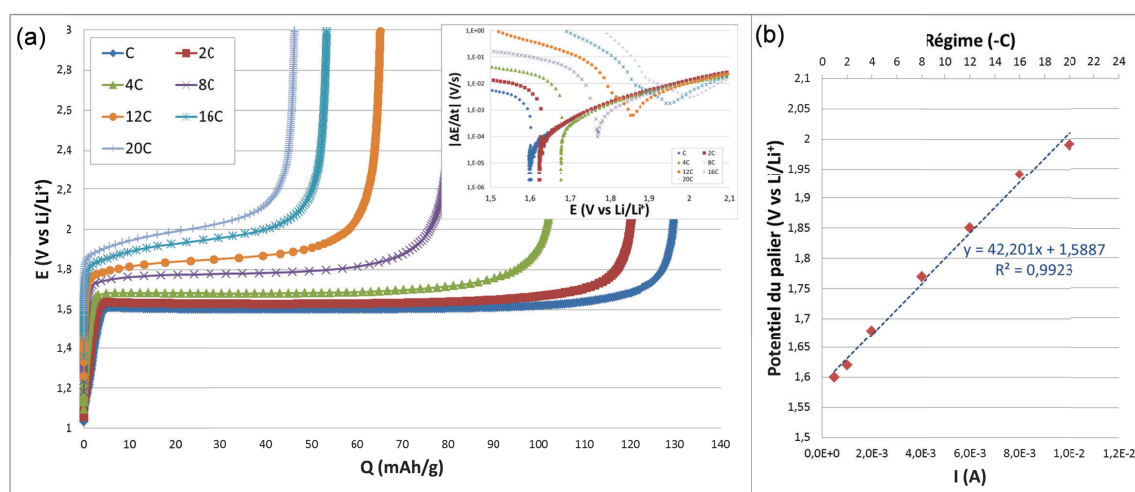


Figure III.35 : (a) profils de décharge d'une demi-cellule LTO/Li⁺, dans l'encart courbes tracées pour déterminer les points d'inflexion et (b) évolution du potentiel du palier en fonction du courant

On constate que la capacité de l'électrode de Li₄Ti₅O₁₂ diminue quand le régime augmente, mais également que le palier n'est plus horizontal et que son potentiel augmente. Ce potentiel est déterminé aisément en traçant la variation $\Delta E/\Delta t$ en fonction du potentiel (Figure III.35(a), encart). On s'aperçoit alors que dans la gamme de courants testés le potentiel du palier varie linéairement (Figure III.35(b)), ce qui fournit une valeur de résistance autour de 40 Ω . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment par voltampérométrie cyclique dans des conditions comparables : pour des vitesses de balayage inférieures à 4 mV/s, qui correspondent globalement à des courants de pics inférieurs à 10 mA, le potentiel de pic $E_{p,a}$ varie également entre 1,6 et 2 V_{/Li/Li⁺} (Figure III.34).

L'encart de la figure III.35 fait apparaître la dérivée temporelle des chronoampérogrammes. Pour de faibles régimes, un seul point d'inflexion est observé. Ce résultat est en accord avec une équivalence des sites d'insertion du lithium, comme nous l'avons observé pour de faibles vitesses de balayage en voltampérométrie cyclique, qui réagissent tous avec des cinétiques similaires. Toutefois, pour des régimes plus élevés, on note l'apparition d'un second « pic » sur le graphe $\Delta E/\Delta t$ vs E. Ceci dénote l'existence de deux points d'inflexion et donc la transition entre deux systèmes redox distincts. Ce phénomène est en adéquation avec les observations faites sur les voltampérogrammes réalisés à des vitesses importantes (élargissement du pic anodique qui semble être la résultante de deux pics convolués, puis dédoublement de ce pic). Comme introduit précédemment, le Li₄Ti₅O₁₂ comporte du lithium dans deux types de sites (tétraédriques et octaédriques), selon deux orientations cristallines dont l'une est plus favorable à l'insertion. Il se pourrait qu'à partir d'un

certain régime de cyclage on observe une dissociation en énergie des deux sites ou des deux orientations, ce qui expliquerait l'apparition d'un deuxième pic.

III.4.3) Calandrage

La production de systèmes commerciaux nécessite non seulement un bon comportement (puissance et énergie) des dispositifs fabriqués, mais aussi une optimisation des performances volumiques du système et de sa durabilité. Cela passe par une amélioration de la percolation électronique de l'électrode et par une optimisation de la tenue mécanique des électrodes via la rationalisation de la compacité du matériau d'électrode. De plus, la cohésion du matériau d'électrode avec son collecteur représente aussi un paramètre impliqué dans la durabilité des supercondensateurs. Cette optimisation implique de façon sous-jacente une intervention mécanique au terme de la fabrication des électrodes par enduction. Celle-ci sera opérée par calandrage des matériaux d'électrode.

Ainsi, les électrodes (diamètre 14 mm) ont été calandrées en utilisant une presse hydraulique (Specac, Figure III.36(a)). Les pastilles sont alors placées dans un moule, entre deux cylindres et sous un piston (Figure III.36(b)).



Figure III.36 : (a) presse et (b) moule utilisés pour le calandrage

Des pastilles de 14 mm de diamètre sont découpées dans des enductions de carbone activé et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puis sont pressées entre 1 et 10 tonnes, soit 0,65 à 6,5 t/cm². La variation d'épaisseur a été mesurée puis l'influence du calandrage a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.4.3.1) Variation de l'épaisseur

L'épaisseur des électrodes est mesurée avant et après calandrage, et les mesures sont répétées sur trois électrodes pour chaque pression. On considère que l'épaisseur du collecteur en aluminium (30 µm) ne varie pas lors du calandrage, on calcule alors la variation d'épaisseur par la formule :

$$\Delta e(\%) = \frac{\text{épaisseur initiale moyenne } (\mu\text{m}) - 30}{\text{épaisseur finale moyenne } (\mu\text{m}) - 30} \times 100$$

Cette variation d'épaisseur est représentée en fonction de la pression de calandrage (Figure III.37). Les épaisseurs initiales moyennes sont de 63 μm pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et 147 μm pour le carbone activé, collecteur compris.

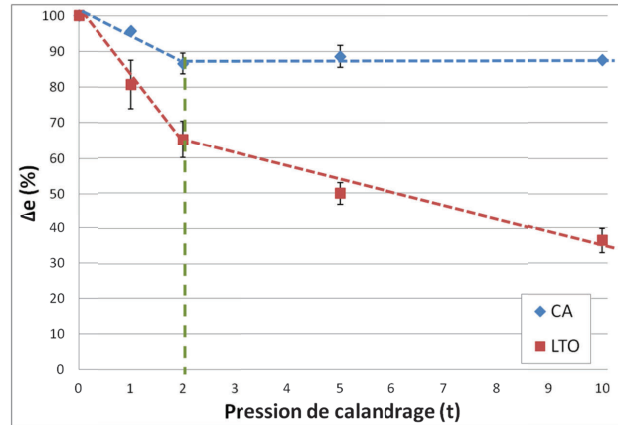


Figure III.37 : variation de l'épaisseur des enductions en fonction de la pression de calandrage

Pour les électrodes de carbone activé la variation d'épaisseur est constante à partir de 2 t. Au-delà de cette pression l'enduction commence à se délaminer, et à 10 t elle peut même se désolidariser complètement du collecteur. Il est possible de diminuer davantage l'épaisseur des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet les particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont environ dix fois plus petites que celles de carbone activé, ce qui permet d'atteindre une enduction plus compacte lors du calandrage. Cependant on observe également une rupture de pente après 2 t, valeur à laquelle l'épaisseur a déjà été diminuée de 35%. Afin de compléter ces observations des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées en demi-cellule, face à une électrode de lithium métal.

III.4.3.2) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour le carbone activé, deux électrodes sont testées : l'une non calandree et l'autre calandree à 2 t (puisque au-delà le calandrage altère l'électrode, il n'est pas possible d'étendre cette analyse pour de plus fortes pressions). Quelques cycles sont effectués à faible régime (C). Le cyclage est arrêté en fin de décharge puis les demi-cellules sont laissées au moins 24 heures au repos avant d'effectuer la mesure d'impédance au potentiel de circuit ouvert : environ 3 V. La fréquence varie de 100 kHz à 10 mHz et l'amplitude du signal est de 10 mV. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure III.38. La partie en demi-cercle, qui correspond à des fréquences supérieures à 25 Hz, a été lissée (Figure III.38, en pointillés) à l'aide de la fonction Z Fit et modélisée par le circuit équivalent $R_1 + Q_2/R_2 + Q_3/R_3$.

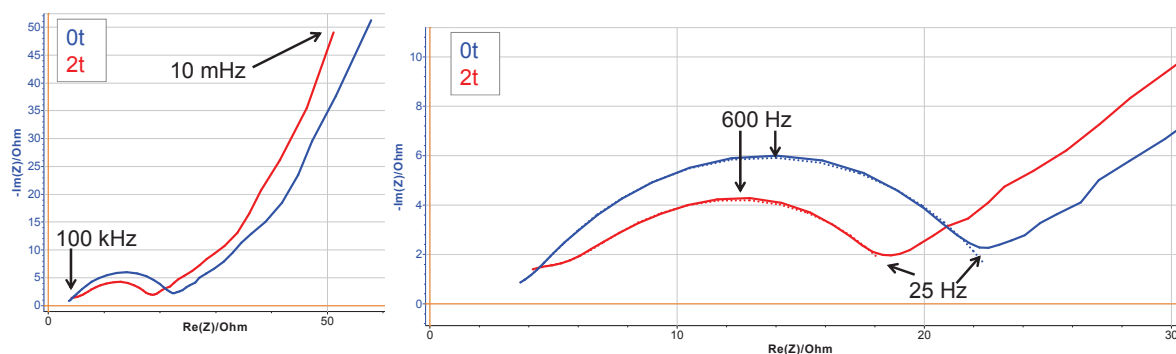


Figure III.38 : diagrammes de Nyquist pour une électrode non calandrée (en bleu) et une électrode calandrée à 2 t (en rouge), lissages (en pointillés)

D'un point de vue macroscopique, le comportement basse fréquence relaté pour les supercondensateurs carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ montés en piles boutons se retrouve ici transposé pour la demi cellule face au lithium (alors que ce comportement n'est pas visible pour l'électrode négative, figure III.39). Cette observation suggère donc que le comportement basse fréquence est essentiellement lié aux phénomènes de transfert de matière au voisinage de notre positive de carbone activé. De plus, cette évolution basse fréquence, en dehors d'une légère translation sur l'axe des réels, est parfaitement superposable avant et après calandrage. Ce phénomène évoque un comportement basse fréquence lié au transfert de matière dans le carbone activé au niveau de sa structure microporeuse qui n'est pas ou peu affectée par le calandrage. Attachons-nous maintenant à l'évolution du demi-cercle haute fréquence (Tableau III.12).

calandrage	0 t	2 t
$R_1 (\Omega)$	2,71	2,38
$Q_2 (\text{F.s}^{\alpha-1})$	99.10^{-6}	21.10^{-6}
α_2	0,66	0,72
$R_2 (\Omega)$	1,23	3,12
$Q_3 (\text{F.s}^{\alpha-1})$	5.10^{-3}	2.10^{-3}
α_3	0,69	0,68
$R_3 (\Omega)$	19,53	14,05
$R_2 + R_3 (\Omega)$	20,76	17,17
χ^2/\sqrt{N}	8.10^{-3}	6.10^{-3}

Tableau III.12 : valeurs des paramètres de lissage

Les valeurs des paramètres de lissage obtenues reportées dans le tableau III.12 montrent des résistances haute fréquence comparables avant et après calandrage. Ce comportement est logique (l'assemblage du dispositif et les électrolytes étant les mêmes). Cette similarité autorise donc une comparaison des spectres pré et post calandrage. Ceci est renforcé par les gammes fréquentielles dans lesquelles s'exprime chacun des comportements et qui restent identiques avant et après calandrage. L'électrode calandrée à 2 t présente une résistivité R_2+R_3 associée à la boucle faradique qui est moindre après calandrage (Tableau

III.12). De même, on assiste à une nette diminution des composantes capacitives de cette boucle après calandrage ainsi qu'à une augmentation de la valeur des coefficients de décentrage. Ces évolutions de résistances et de composantes capacitives suggèrent une diminution de l'hétérogénéité du matériau d'électrode après calandrage via l'amélioration des contacts intergranulaires.

Pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ trois configurations sont testées en impédance : une avant calandrage, et deux après calandrage à 2 t et à 10 t, ce qui correspond à des zones différentes de la variation d'épaisseur (Figure III.37, courbe rouge). Un cyclage est effectué au préalable à un régime de C/10. Après décharge partielle de l'électrode de titanate, la cellule est laissée au repos jusqu'à stabilisation du potentiel de circuit ouvert à environ 1,8 V. L'amplitude du signal sinusoïdal est fixée cette fois à 1 mV, afin de susciter une réponse en courant plus faible que celle du carbone activé et mieux adaptée à l'électrode de titanate. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure III.39.

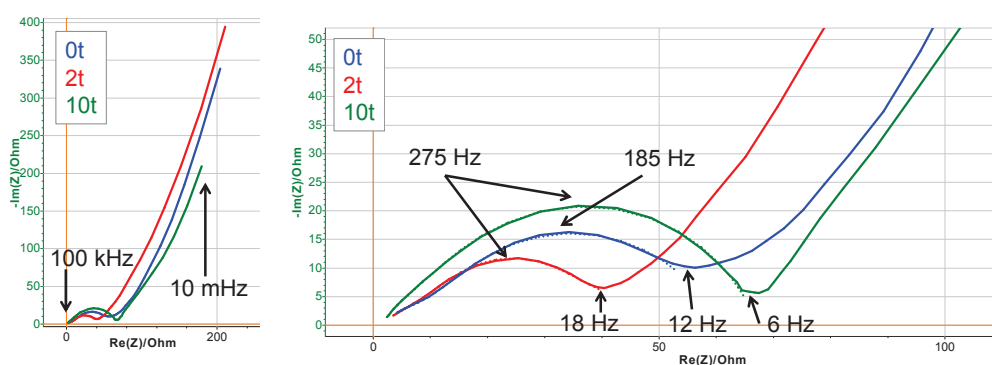


Figure III.39 : diagrammes de Nyquist pour une électrode non calandree (en bleu) et deux électrodes calandrees à 2 t (en rouge) et 10 t (en vert), lissages (en pointillés)

On note tout d'abord que, contrairement à ce qui est observé sur le carbone activé, la boucle faradique ne se termine pas à la même fréquence sur les trois spectres, même si elle reste dans la même gamme. Pour l'électrode calandree à 2 t l'influence des résistances de transfert de charge n'apparaît qu'au-delà de 18 Hz, contre 12 Hz pour l'électrode non calandree et 6 Hz pour l'électrode calandree à 10 t. La partie basse fréquence observée pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est beaucoup plus classique, avec une évolution linéaire sur toute la gamme fréquentielle (absence d'épaule tel qu'observé avec le carbone activé). Toutefois, en lieu et place d'un comportement bloquant (droite verticale), on observe une pente avoisinant 70° , intermédiaire entre un comportement temporel (multivalence du titanate immobilisé) et transitoire (apport du lithium par diffusion). Là encore, la partie basse fréquence, outre une translation sur l'axe des réels, ne présente aucune variation de comportement avec le calandrage. Ce phénomène semble donc indiquer un comportement basse fréquence dominé par les échanges au sein du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (diffusion des ions lithium au sein du solide) et

l'interface avec le matériau d'insertion (équilibre diffusionnel qui semble peu influencé par la porosité du matériau d'électrode)

La boucle faradique haute fréquence des spectres a été lissée (Figure III.39, en pointillés) à l'aide de la fonction Z Fit et modélisée par le circuit équivalent $R_1 + Q_2/R_2 + Q_3/R_3$. Les valeurs des paramètres de lissage obtenues sont données dans le tableau III.13. La résistance R_1 est constante, de l'ordre de 1Ω (Figure III.40, en bleu). Cette valeur est cohérente avec celle obtenue pour le carbone activé dans les mêmes conditions expérimentales, la faible variation pouvant s'expliquer par la qualité du contact en face arrière qui, dans un système pile bouton, est assuré par un simple ressort. En ce qui concerne la boucle faradique, l'électrode calandree à 2 t présente une résistivité plus faible que l'électrode non calandree (Figure III.40, en rouge) : dans un premier temps les contacts inter-granulaires sont améliorés. En revanche l'électrode calandree à 10 t est la plus résistive : si le calandrage est trop important la porosité de l'électrode diminue fortement, ce qui peut notamment poser des problèmes de pénétration de l'électrolyte. En effet les électrodes non calandrees, calandrees à 2 t et à 10 t présentent des porosités respectives de 69,1% ; 45,3% et 5,5%. Ce comportement est en adéquation avec la chute brutale du composant capacitif Q_3 , qui perd deux ordres de grandeurs pour l'électrode calandree à 10 t.

calandrage	0 t	2 t	10 t
$R_1 (\Omega)$	1,4	0,58	1,59
$Q_2 (F.s^{\alpha-1})$	$0,2.10^{-3}$	57.10^{-6}	90.10^{-6}
α_2	0,54	0,94	0,69
$R_2 (\Omega)$	9,92	13,79	7,21
$Q_3 (F.s^{\alpha-1})$	$0,1.10^{-3}$	$2,3.10^{-3}$	60.10^{-6}
α_3	0,72	0,36	0,77
$R_3 (\Omega)$	49,12	38,47	58,49
$R_2 + R_3 (\Omega)$	59,04	52,26	65,70
χ^2/\sqrt{N}	10.10^{-3}	9.10^{-3}	8.10^{-3}

Tableau III.13 : valeurs des paramètres de lissage

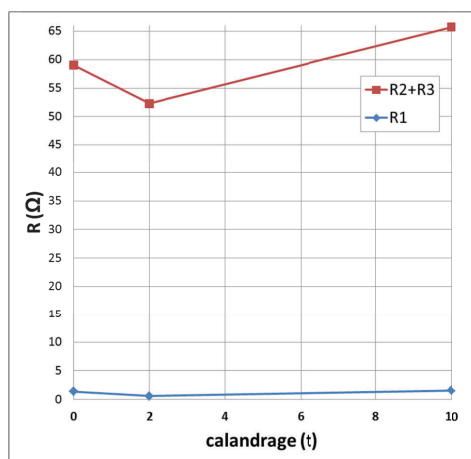


Figure III.40 : évolution des résistances en fonction du calandrage

Les résultats de spectroscopie d'impédance couplés aux mesures de variation d'épaisseur des électrodes permettent de conclure que pour les deux matériaux un calandrage de 2 t apparaît optimal. En effet il permet de densifier l'enduction, d'améliorer les contacts intergranulaires et donc de minimiser la résistance de l'électrode. Au-delà de cette pression, les électrodes de carbone activé se dégradent, et la porosité des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ diminue de façon trop importante. L'évolution de leur porosité est d'ailleurs corrélée à la variation d'épaisseur (Figure III.41).

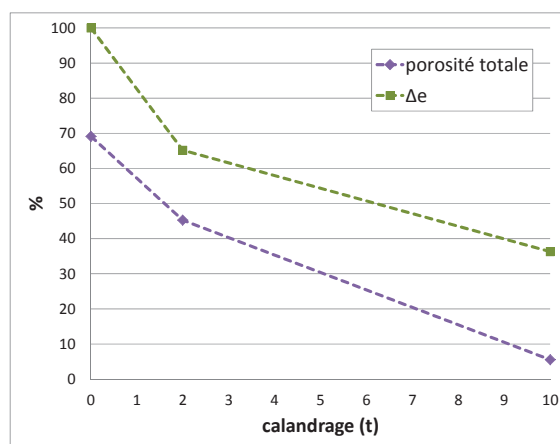


Figure III.41 : variation de l'épaisseur et de la porosité des électrodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en fonction du calandrage

Notons que cette valeur optimale aurait pu être affinée pour chacun des matériaux d'électrode en choisissant de caractériser d'autres niveaux de calandrage. Toutefois, cette optimisation des paramètres de fabrication requiert une étude approfondie qui sort du cadre exploratoire de cette thèse. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc des électrodes calandrées à 2 t (soit $1,3 \text{ t/cm}^2$), ce qui nous permet d'éliminer les plus fortes variations liées à la mise en œuvre des électrodes.

III.5) Etude électrochimique des systèmes hybrides CA/LTO et CA/CALTO

Les systèmes hybrides réalisés comportent une électrode positive de carbone activé. Dans un premier temps l'électrode négative est une électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pur (systèmes CA/LTO). Des électrodes négatives composites à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de carbone activé ont également été testées (systèmes CA/CALTO). Ce travail a pour but de moduler les comportements énergie/puissance de ces systèmes afin de les rendre adaptables à différentes conditions d'utilisation. Ainsi, un système présentant une négative à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ uniquement aura un comportement plutôt énergétique destiné à travailler à des régimes modérés, l'adjonction de carbone activé permettant alors d'exacerber la réponse en puissance du dispositif aux dépens de l'énergie emmagasinable dans le système.

Pour toute cette étude, et ce quel que soit le matériau de la négative, les cyclages sont réalisés entre 1 et 3 V (3). Des supercondensateurs symétriques carbone activé / carbone activé (CA/CA) sont également testés (bornes de cyclage : 0-2,5 V) afin de pouvoir comparer les performances des systèmes hybrides à celles de ces systèmes de référence.

III.5.1) Systèmes CA/LTO

Avant de se pencher sur l'étude de l'influence des proportions carbone activé - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans l'électrode négative sur le comportement en énergie et en puissance, je rappellerai succinctement les caractéristiques génériques attendues pour ces systèmes.

III.5.1.1) Caractéristiques génériques

Les deux méthodes de caractérisation principales utilisées pour ce travail introspectif sur la composition de l'électrode négative sont la voltampérométrie cyclique et le cyclage galvanostatique. Je présenterai ici les formes génériques des réponses attendues ainsi que les paramètres pertinents que nous pourrions extraire de ces données.

III.5.1.1.a) Voltampérométrie cyclique

Les systèmes hybrides CA/LTO ont d'abord été caractérisés par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage (Figure III.42). Les courbes composites obtenues font apparaître à la fois le comportement faradique (pics) de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Figure III.43, en violet) et le comportement capacitif (forme rectangulaire) de l'électrode de carbone activé (Figure III.43, en orange).

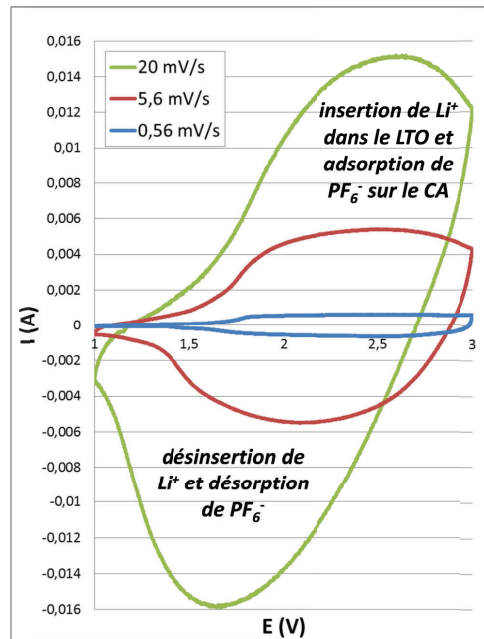


Figure III.42 : voltampérogrammes d'un système CA/LTO à 0,56 ; 5,6 et 20 mV/s

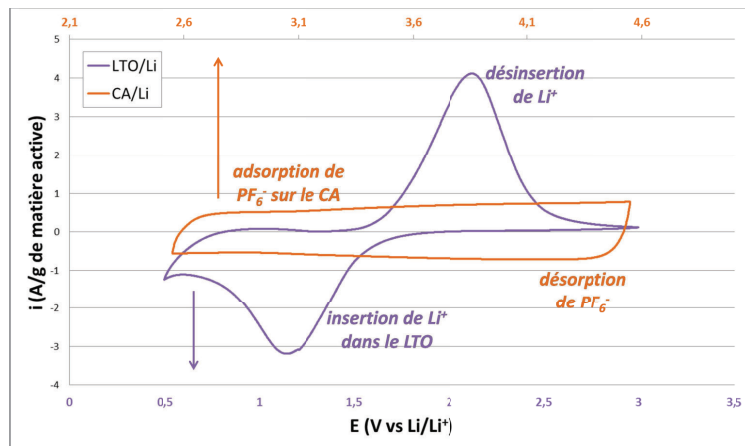


Figure III.43 : voltampérogrammes de deux demi-cellules LTO/Li et CA/Li à 5,6 mV/s

Contrairement aux systèmes symétriques, on remarque que pour les systèmes hybrides :

- La capacité du système n'est pas constante pendant les charges et décharges : le courant varie de façon importante pour le système CA/LTO alors qu'il est quasiment constant pour un système CA/CA (Figure III.44).
- L'utilisation de la fenêtre de potentiel dépend de la vitesse de balayage. En effet il a été montré dans la partie III.4.2 que pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ l'écart entre les pics de réduction et d'oxydation correspondant à l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ augmente lorsque la vitesse de balayage augmente. En revanche le voltampérogramme d'un système symétrique conserve son allure rectangulaire (Figure III.44).

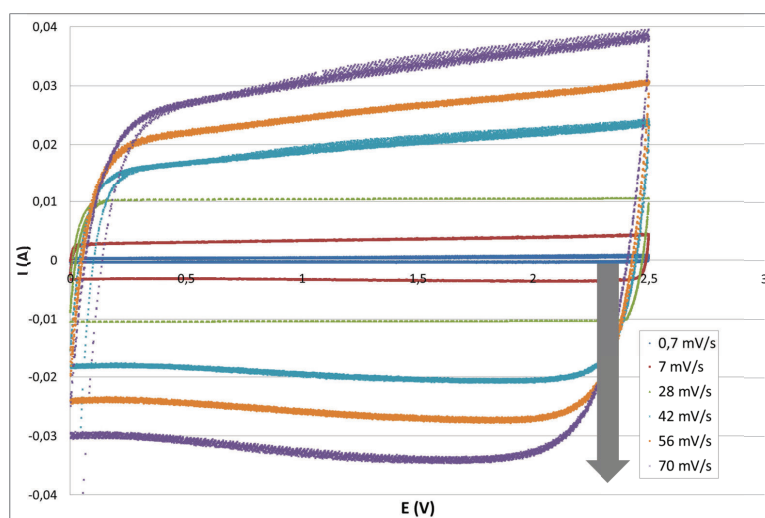


Figure III.44 : voltampérogrammes d'un système CA/CA à différentes vitesses de balayage

III.5.1.1.b) Cyclage galvanostatique

Une première mesure à courant constant est réalisée grâce à un montage 3 électrodes comportant une électrode de référence en lithium métal. On mesure le potentiel de chaque électrode par rapport à cette référence et l'allure du profil de décharge de la cellule correspond alors à l'évolution de la différence de potentiel entre le profil triangulaire du carbone activé et le palier du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Figure III.45). Le profil de décharge de la cellule est constitué de trois parties : en tout début de décharge l'influence de la chute ohmique est visible. Ensuite on se situe sur le palier du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la tension de cellule a donc l'allure linéaire du potentiel de l'électrode de carbone activé. En fin de décharge, le potentiel de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ augmente et donc la tension de cellule chute. Un comportement similaire (mais inversé, en termes d'évolution) est observé pour la charge.

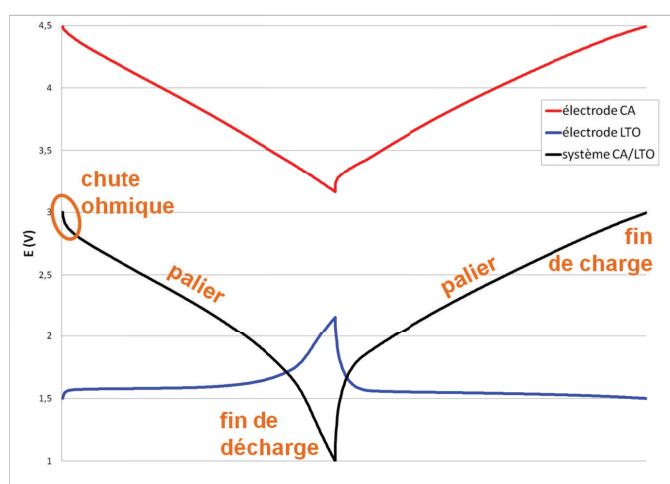


Figure III.45 : potentiels d'électrodes mesurés au cours de la décharge et de la charge du système (en rouge pour le carbone activé et bleu pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et tension de cellule calculée (en noir) pour un montage 3 électrodes CA/LTO/référence Li, régime C

Un système CA/LTO a été déchargé à différents régimes (Figure III.46), la recharge se faisant toujours à un régime C. Plus le régime est important, plus le courant augmente et donc plus la chute ohmique est notable en début de décharge. Mais on note également que l'allure des profils change : la partie linéaire est de plus en plus pentue. Ce comportement est dû à l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dont le palier de potentiel chute lorsque le régime de décharge est augmenté, comme montré précédemment lors de l'étude électrochimique du matériau.

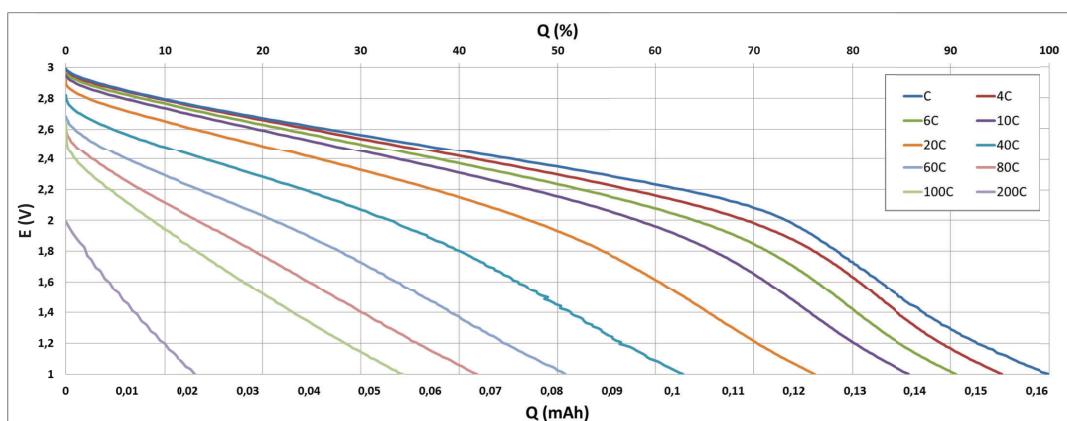


Figure III.46 : profils de décharge d'un système CA/LTO pour des régimes entre C et 200C

A partir de ces données il est possible de tracer l'évolution de la charge du système en fonction du régime de décharge. Pour cela, après avoir augmenté le régime de décharge de C à 200C, les mesures sont répétées de 200C à C afin de voir si les décharges rapides ont altéré le matériau (Figure III.47, en bleu). Pour comparaison, le même test est effectué sur un système CA/CA (Figure III.47, en rouge).

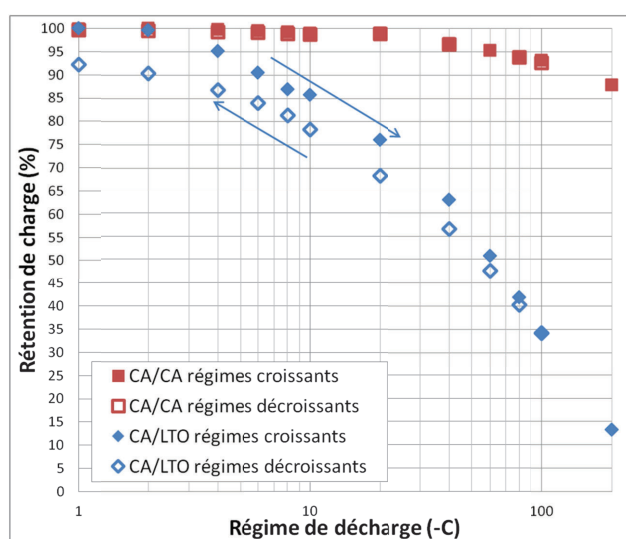


Figure III.47 : rétention de charge en fonction du régime de décharge pour un système CA/LTO et un système CA/CA

Grâce à ses deux électrodes capacitives de carbone activé, le système symétrique délivre encore 88% de sa charge initiale à un régime de 200C, et ne présente aucune perte à l'issue du protocole de test. Du fait de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et surtout de son comportement faradique basé sur l'insertion d'ions lithium, la charge du système hybride décroît de façon beaucoup plus importante lorsque l'on augmente le régime de décharge. Ainsi le système hybride délivre 85% de sa charge initiale à 10C, 50% à 60C et seulement 13% à 200C. En effet, la résistivité du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et la cinétique de désinsertion (diffusion d'ions lithium dans la solution solide de titanate), plus lente que celle de désorption, ne permettent pas au matériau de bien répondre à des régimes importants. Cependant les décharges rapides n'endommagent pas gravement la structure du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puisqu'à l'issue du protocole le système délivre 92% de sa charge initiale.

III.5.1.2) Diagramme de Ragone

Les performances du système hybride CA/LTO sont également testées par des décharges à puissance constante. Le courant imposé par le potentiostat est alors adapté en fonction de l'évolution thermodynamique du potentiel de la cellule afin de maintenir une puissance constante (Figure III.48).

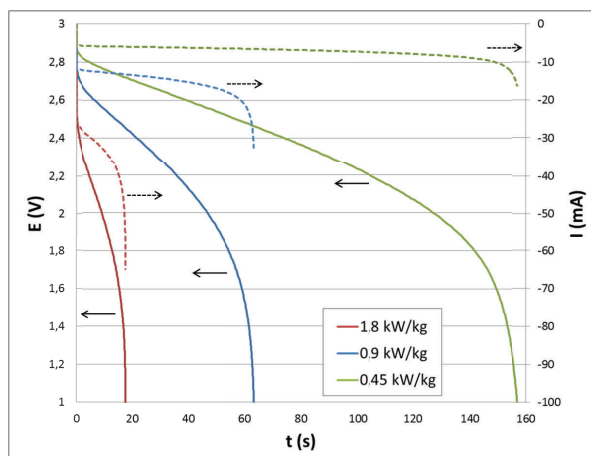


Figure III.48 : profils de potentiel (traits pleins) et de courant (pointillés) pour un système CA/LTO pour des décharges à puissance constante

A partir des données obtenues pour plusieurs valeurs de puissance, il est possible de tracer le diagramme de Ragone qui représente la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie (Figure III.49). Comme attendu, l'hybridation permet d'augmenter la densité d'énergie du système : pour des décharges de plus d'une minute, elle est multipliée par 2 à 2,5 par rapport à celle du système symétrique. Pour des décharges de 20 s à 1 min, le gain est moindre et en dessous de 20 s l'énergie du système CA/LTO chute sévèrement. Ce comportement est clairement imputable aux limitations de l'électrode de titanate précédemment discutées.

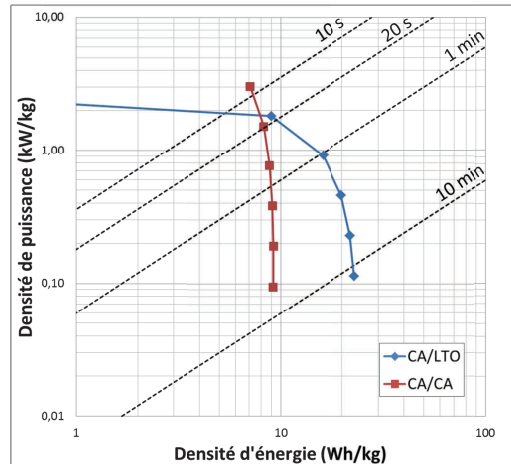


Figure III.49 : diagramme de Ragone pour deux systèmes CA/LTO et CA/CA, la masse considérée est la masse totale des deux électrodes

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment : les systèmes hybrides comportant une électrode négative qui n'utilise que du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en matière active ne sont pas capables de répondre efficacement lorsqu'ils sont sollicités à des régimes importants.

III.5.1.3) Autodécharge

L'autodécharge est un point faible des supercondensateurs symétriques, elle a donc été évaluée pour des systèmes CA/LTO. Deux systèmes hybrides ont été chargés jusqu'à 3 V, le potentiel de circuit ouvert est ensuite enregistré en continu pendant 4 jours, puis mesuré une fois par jour sur 27 jours (Figure III.50, en bleu). Pour comparaison, le même protocole est mené sur deux systèmes CA/CA (Figure III.50, en rouge).

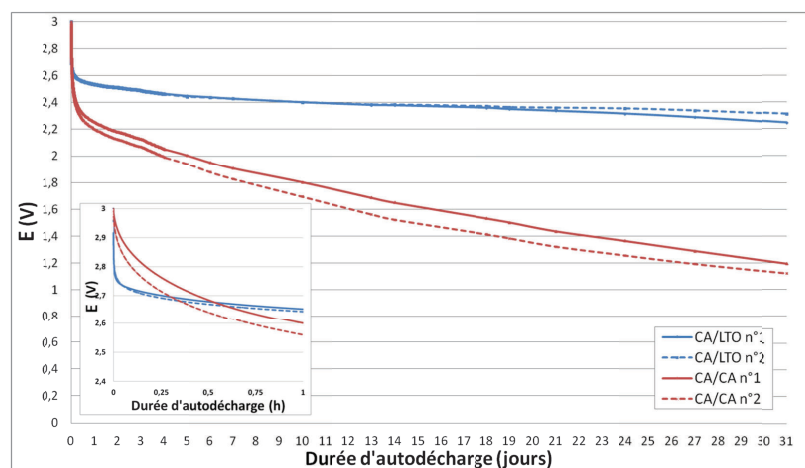


Figure III.50 : évolution des potentiels de circuit ouvert après une charge jusqu'à 3 V pour deux systèmes CA/LTO (en bleu) et deux systèmes CA/CA (en rouge), dans l'encart : évolution du potentiel au cours de la première heure

On constate que le potentiel des systèmes CA/LTO chute brutalement au début. Cette chute est probablement imputable à la part capacitive de l'électrode négative du fait de sa conception par enduction d'une encre faite de particules de noir de carbone et d'oxyde

présentant une grande surface spécifique. En revanche il se stabilise rapidement et son déclin est par la suite limité, contrairement à celui des systèmes CA/CA qui décroît continument. Toutefois, les systèmes symétriques et hybrides ayant de toute façon des profils de potentiel différents, il est difficile de tirer des conclusions uniquement à partir des courbes d'autodécharge. Pour compléter ces résultats, les quatre systèmes ont été déchargés à l'issue des 31 jours, à partir du potentiel atteint et jusqu'à leur borne basse (1 V pour CA/LTO, 0 V pour CA/CA), à un régime C (décharge résiduelle). Il est ensuite possible de comparer l'énergie résiduelle à l'énergie initialement chargée (Tableau III.14).

	Energie chargée (mWh)	Energie déchargée (mWh)	Perte (%)	Densité d'énergie chargée (Wh/kg)	Densité d'énergie déchargée (Wh/kg)
CA/LTO n°1	0,586	0,128	78	16,37	3,58
CA/LTO n°2	0,590	0,153	74	16,45	4,27
CA/CA n°1	0,522	$6,6 \cdot 10^{-2}$	87	13,76	1,75
CA/CA n°2	0,531	$5,9 \cdot 10^{-2}$	89	13,68	1,53

Tableau III.14 : énergies et densités d'énergie chargées et résiduelles (après autodécharge de 31 jours) pour deux systèmes CA/LTO et deux systèmes CA/CA

Il apparait tout d'abord que la perte d'énergie est moindre pour les systèmes CA/LTO, environ 75%, contre presque 90% pour les systèmes CA/CA. De plus, la densité d'énergie des systèmes CA/LTO étant initialement plus élevée, on obtient finalement après 31 jours d'autodécharge une densité d'énergie résiduelle environ 2,4 fois plus importante pour les systèmes hybrides que pour les systèmes symétriques. En fait, le comportement entropique lié à l'insertion / désinsertion du lithium dans le titanate, qui apparait en premier lieu comme un frein à la cinétique d'échange, permet par diminution de réversibilité la stabilisation du système, évitant ainsi des échanges de charge spontanés tels qu'observés sur les systèmes CA/CA.

Des courbes de tendance linéaires ont été tracées pour la deuxième partie des courbes, à partir du jour 14 (Figure III.51). A partir de ces régressions linéaires, on estime en combien de temps le système aurait atteint sa borne basse de potentiel : 192 et 360 jours pour les systèmes CA/LTO, 75 et 77 jours pour les systèmes CA/CA.

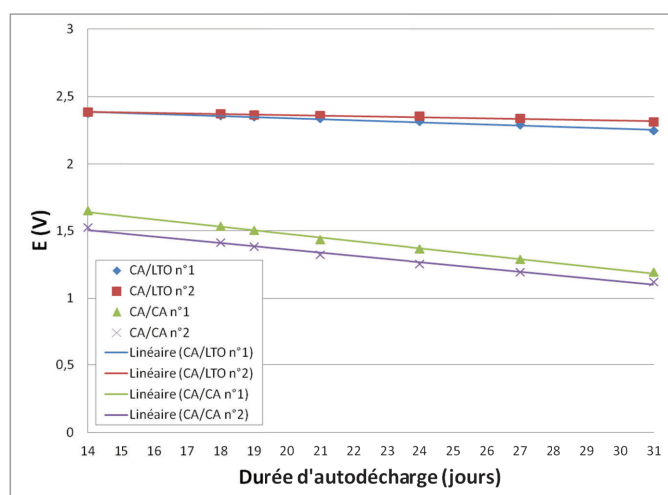


Figure III.51 : courbes de tendance linéaires pour les jours 14 à 31

Il apparaît que dans les mêmes conditions, l'autodécharge est environ trois fois moins importante pour les systèmes hybrides avec une électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ que pour les systèmes symétriques.

III.5.1.4) Cyclage galvanostatique – En continu et à régime constant

La cyclabilité a d'abord été étudiée en imposant aux systèmes hybrides CA/LTO des charges et décharges à un régime de 10C, sur l'intégralité de leur plage de potentiel de fonctionnement (1-3 V) et sans période de circuit ouvert. L'évolution de la charge obtenue sur 100 cycles pour 9 systèmes CA/LTO est représentée sur la figure III.52.

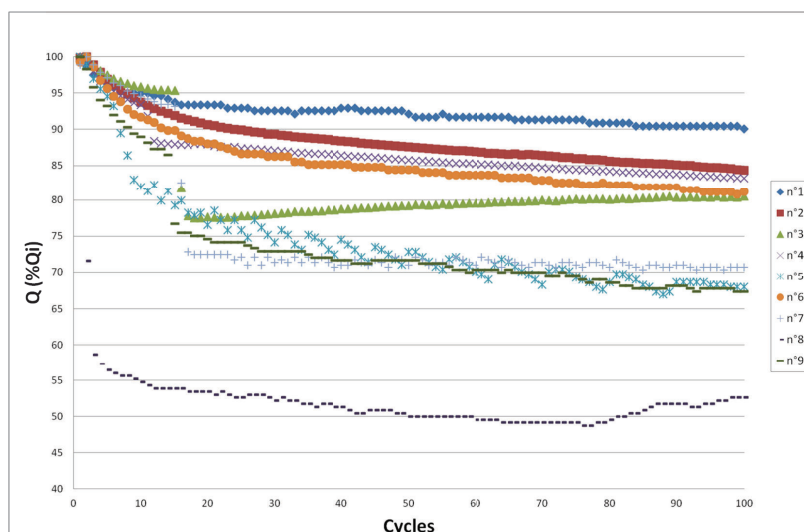


Figure III.52 : évolution de la charge de 9 systèmes CA/LTO sur 100 cycles réalisés à un régime de 10C

On constate des disparités assez importantes d'un système à l'autre : la perte de charge au bout de 100 cycles est comprise entre 10% et 47%. Les systèmes ont été réalisés avec des électrodes similaires dans la même boîte à gants et cyclés dans des conditions comparables

(même pièce, même appareil), la cause de ces différences n'a donc pas été élucidée. Le cyclage a été poursuivi sur les systèmes n°1 ; 3 et 4 (Figure III.53).

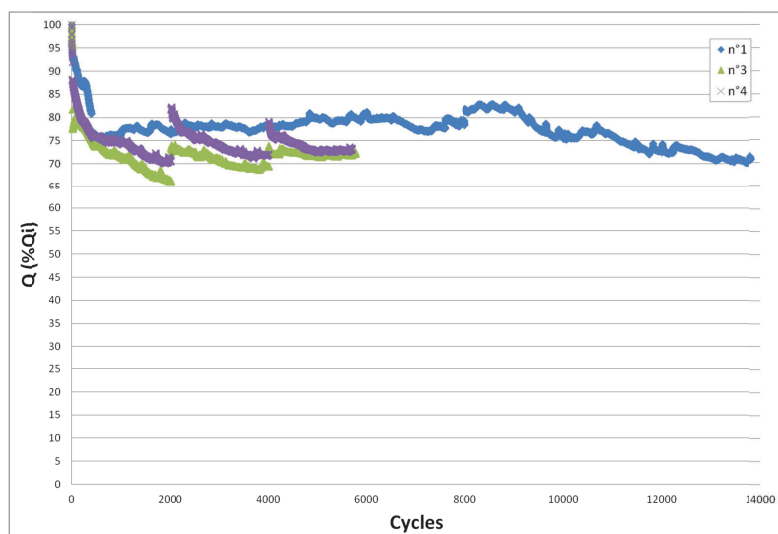


Figure III.53 : évolution de la charge des systèmes CA/LTO n°1 ; 3 et 4 cyclés à 10C

L'évolution de la charge du système n°1 est chaotique, cependant après 14000 cycles à 10C en continu, la charge délivrée vaut encore 70% de celle délivrée lors de la première décharge. Les systèmes n° 3 et 4 montrent une perte d'environ 27% après 6000 cycles. Ils ont été laissés en circuit ouvert après les cycles n°2000 et n°4000. Après ces périodes de repos, les systèmes montrent un gain de charge, on peut donc supposer que les systèmes CA/LTO présenteraient une perte de charge moindre pour un cyclage faisant intervenir des périodes de circuit ouvert.

Après avoir effectué 8000 cycles à un régime de 10C, le système CA/LTO n°2 présentait une perte de charge très importante de l'ordre de 60%. La pile-bouton a été démontée afin de pouvoir extraire les deux électrodes. Elles ont été rincées deux fois pendant 10 min dans du carbonate de diméthyle puis séchées sous vide pendant une nuit. Deux systèmes ont ensuite été assemblés, ils comportent chacun une des deux électrodes cyclées (soit CA, soit LTO) face à une électrode de lithium métal. Un cyclage galvanostatique lent (régime C) est réalisé sur les plages de potentiel adaptées à chaque matériau et la charge après 8000 cycles est comparée à la charge nominale de l'électrode (Figure III.54).

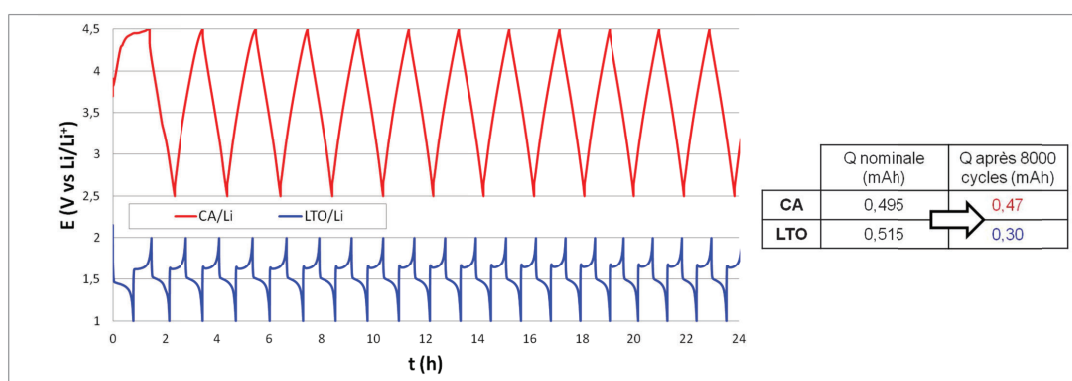


Figure III.54 : cyclage galvanostatique (régime C) des deux demi-piles CA/Li et LTO/Li, valeurs des charges nominales et après 8000 cycles

Il apparaît clairement que c'est l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui cause la perte de charge du système CA/LTO, sa propre charge ayant chuté de plus de 40% contre 5% seulement pour l'électrode de carbone activé. Cette perte entraîne une modification de l'équilibrage du système, l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ devenant limitante. On continue d'imposer une différence de potentiel entre les deux électrodes comprise entre 1 et 3 V, mais les potentiels atteints par les deux électrodes varient. Cela est représenté sur la figure III.55 pour des étapes de charge : si l'électrode de carbone activé vieillit bien mais que l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ perd en capacité et devient limitante, alors cette dernière atteint des potentiels plus bas en fin de charge (Figure III.55). Au final, on stresse davantage l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui va subir des charges et décharges plus profondes, accélérant ainsi son vieillissement et causant une perte de capacité continue.

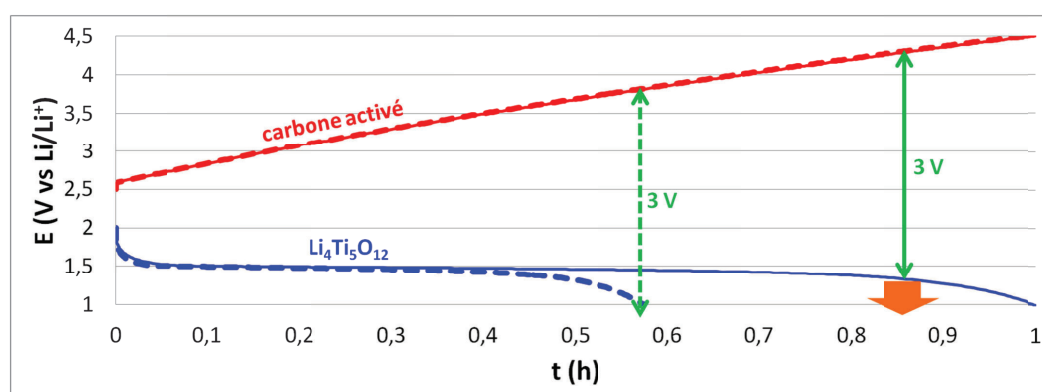


Figure III.55 : représentation schématique des conséquences de la perte de charge de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: allure des profils de potentiel avant (traits continus) et après (pointillés)

Toutefois, un test de cyclage en continu à 10C n'est pas représentatif de conditions réelles d'utilisation, une autre évaluation de la cyclabilité a donc été envisagée selon un profil « micro-hybride ». Les résultats obtenus sont présentés dans la sous-partie suivante.

III.5.1.5) Cyclage galvanostatique – Profil « micro-hybride »

Un système CA/CA et un système CA/LTO ont subi un cyclage selon un profil de charges et décharges pouvant correspondre à une utilisation dans un véhicule de type micro-hybride. Le système est chargé jusqu'à sa borne supérieure de potentiel (2,5 V pour CA/CA, 3 V pour CA/LTO), à un régime C, puis les étapes sont :

- Une décharge à un régime de 86D pendant 1 s
- Une décharge à un régime de 43D pendant 5 s
- Une charge à un régime de 6C pendant 30 s (ou jusqu'à la borne supérieure)
- Une charge à un régime de 43C pendant 2 s (ou jusqu'à la borne supérieure)
- Une période de circuit ouvert de 10 s
- Une charge à 43C pendant 3 s (ou jusqu'à la borne supérieure)
- Une charge à 6C pendant 30 s (ou jusqu'à la borne supérieure)

Une condition est ajoutée pour que le cyclage s'arrête si le système atteint sa borne basse de potentiel (0 V pour CA/CA, 1 V pour CA/LTO). 200 profils de ce type sont réalisés. L'évolution du potentiel au cours des profils n°1 et n°200 est représentée sur la figure III.56(a) pour le système CA/CA et sur la figure III.56(b) pour le système CA/LTO.

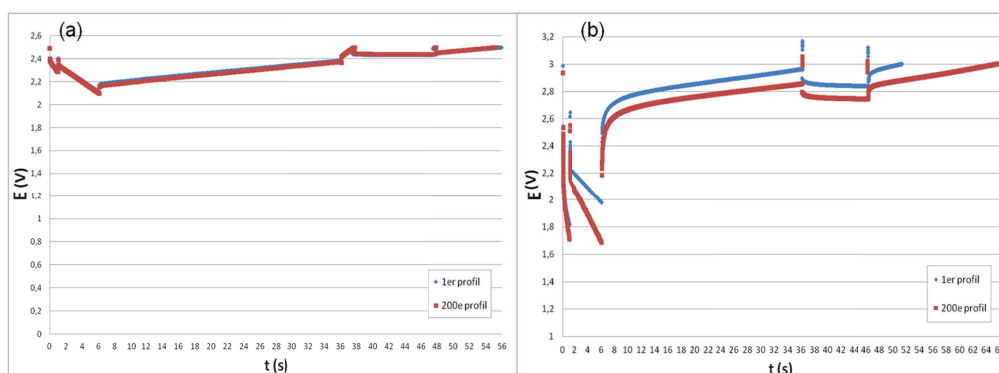


Figure III.56 : évolution du potentiel pour les profils n°1 (en bleu) et n°200 (en rouge) pour (a) un système CA/CA et (b) un système CA/LTO

Les courbes montrent la résistivité du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui se traduit par une chute ohmique plus importante que pour un système à base de carbone activé uniquement. Pour le système CA/LTO il y a un décalage de quelques secondes entre les profils n°1 et n°200, cependant les résultats restent dans les spécifications du test (durée totale du profil inférieure à 81 s).

Pour comparer les performances des deux systèmes, la densité de puissance délivrée a été tracée pour les deux étapes de décharge : 86D pendant 1 s et 43D pendant 5 s (Figure III.57).

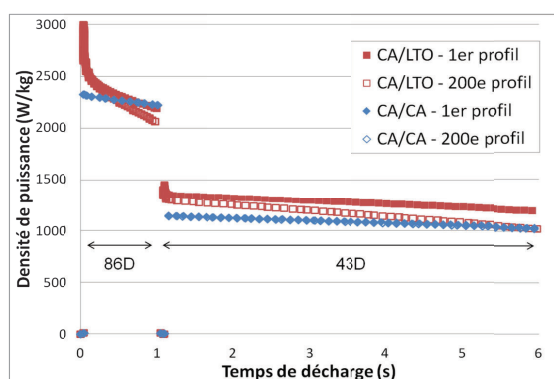


Figure III.57 : densité de puissance délivrée lors des décharges de 1 s à 86D et 5 s à 43D, pour le système CA/CA (en bleu) et le système CA/LTO (en rouge)

Le système symétrique CA/CA délivre des densités de puissance autour de 2,3 et 1,1 kW/kg pour les régimes 86D et 43D respectivement. Pour le système hybride CA/LTO, la densité de puissance varie entre 3 et 2,2 kW/kg pour le régime 86D et entre 1,5 et 1,2 kW/kg pour le régime 43D. Les densités de puissance atteintes sont donc plus élevées, toutefois l'utilisation d'un système hybride ne permet pas d'obtenir une puissance constante lors de ces décharges galvanostatiques de très courte durée. C'est une caractéristique récurrente de ces systèmes CA/LTO. En effet les voltampérométries cycliques avaient montré de façon analogue que, contrairement aux systèmes CA/CA, le courant n'est pas constant sur la plage de potentiel considérée.

III.5.2) Systèmes CA/CALTO

L'étude des systèmes hybrides CA/LTO présentée précédemment a montré les intérêts et les limitations de l'utilisation d'une électrode négative composée uniquement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: le système gagne en densité d'énergie, l'autodécharge est réduite, mais le comportement en puissance (lors de charges/décharges rapides) est fortement dégradé. Or ces performances ne sont pas acceptables pour un supercondensateur, dont la constante de temps doit se situer typiquement en dessous de la minute. Pour pallier cette perte d'énergie à forte puissance, l'utilisation d'électrodes négatives composites est proposée. Il s'agit de réaliser des électrodes dont la matière active est un mélange de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et de carbone activé. Le but est d'exploiter les avantages de chaque matériau, à savoir (i) la densité d'énergie du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et (ii) la densité de puissance du carbone activé, afin d'optimiser les performances du système hybride CA/CALTO.

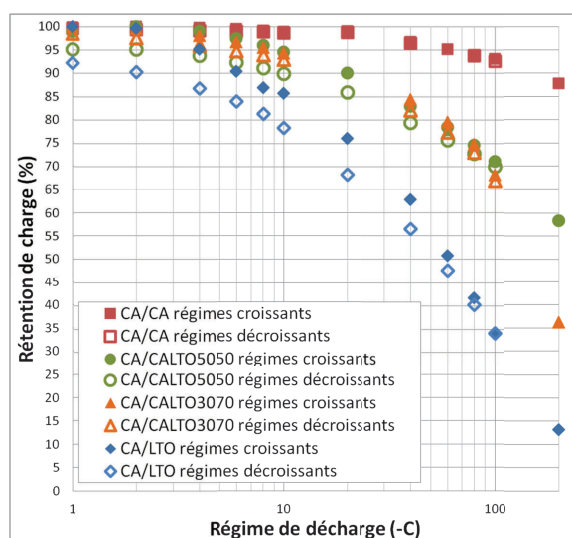
III.5.2.1) Etude comparative préliminaire

Une étude préliminaire a été menée afin de comparer les performances de quatre systèmes comportant différentes électrodes négatives. Pour cela, deux formulations composites ont été réalisées pour obtenir les électrodes :

- CALTO5050 : 50% de carbone activé et 50% de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- CALTO3070 : 30% de carbone activé et 70% de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

A partir de ces électrodes composites, des systèmes hybrides CA/CALTO5050 et CA/CALTO3070 ont été assemblés.

Le protocole de test précédemment appliqué aux systèmes CA/CA et CA/LTO (charges à un régime C, décharges à des régimes croissants de C à 200C puis décroissants de 200C à C) est également mené sur ces deux systèmes hybrides à électrode négative composite. On reporte alors les taux de rétention de charge sur le diagramme (Figure III.58). La rétention de charge des systèmes hybrides à électrode négative composite est intermédiaire, comprise entre celle du système symétrique CA/CA et celle de l'hybride CA/LTO. On note de plus que les deux types de systèmes résistent bien à des forts régimes de décharge : à l'issue du protocole de test ils sont encore capables de délivrer au moins 95% de leur capacité initiale. Enfin, il apparaît que jusqu'à des décharges à 80C, le système CA/CALTO3070 présente une rétention de charge aussi bonne que celle du système CA/CALTO5050. Cette performance est intéressante, d'autant que le système CA/CALTO3070, qui comporte davantage de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à la négative, devrait posséder une densité d'énergie plus importante.



Pour compléter l'étude comparative préliminaire, les systèmes CA/CALTO ont ensuite subi un protocole de tests de décharge à puissance constante. Les densités d'énergie obtenues sont représentées sur un diagramme de Ragone (Figure III.59) où l'on reporte également les données obtenues précédemment pour le système hybride CA/LTO et pour le système symétrique CA/CA.

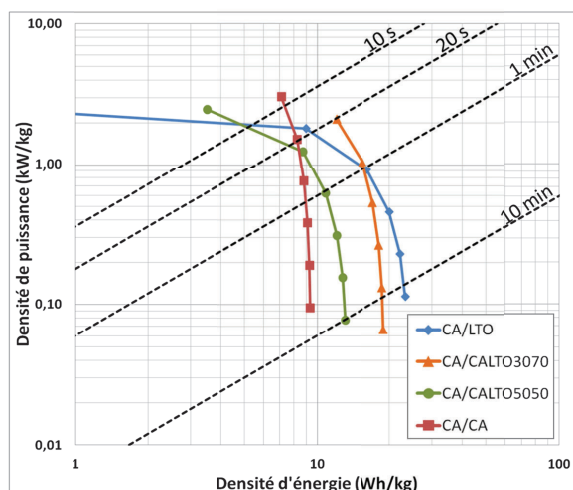


Figure III.59 : diagramme de Ragone pour les quatre systèmes CA/LTO, CA/CALTO5050, CA/CALTO3070 et CA/CA, la masse considérée est la masse totale des deux électrodes

A faible puissance (quelques centaines de W/kg), on constate que les systèmes possèdent une densité d'énergie qui dépend de la formulation de la négative : de façon logique, plus l'électrode composite contient de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, plus la densité d'énergie atteinte par le système est élevée. De plus, il apparaît que l'ajout de carbone activé dans l'électrode négative permet d'améliorer les performances en puissance par rapport à celles du système CA/LTO : on n'observe plus de chute sévère de la densité d'énergie au-delà de 1 kW/kg. Le but visé est d'augmenter la densité d'énergie et la densité de puissance, c'est-à-dire d'améliorer les performances pour un temps de décharge donné. Par exemple le diagramme de Ragone révèle que pour une décharge en 20 s, c'est le système CA/CALTO3070 qui est le plus performant : ses densités d'énergie et de puissance sont respectivement de 12 Wh/kg et 2 kW/kg contre 8 Wh/kg et 1,5 kW/kg pour le système CA/CA.

Suite à ces résultats préliminaires, le reste de l'étude a été mené sur les systèmes CA/CALTO3070, qui possèdent de bonnes performances à la fois en énergie et en puissance ainsi qu'une rétention de charge acceptable. Ainsi, il devient important de se rapprocher d'un système fonctionnel nécessitant un équilibre des charges restituées et/ou emmagasinées par chacune des deux électrodes.

III.5.2.2)Équilibrage du système CA/CALTO3070

Le système choisi possède une électrode positive de carbone activé et une électrode négative composite comportant du carbone activé et du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Les deux matériaux d'électrode ont donc des capacités massiques inégales et un profil de tension différent. Des travaux ont été menés afin de déterminer un ratio négative/positive optimal. Pour cela, cinq systèmes ont été assemblés : à la positive la masse de carbone activé est gardée constante, autour de 7 mg, et on fait varier la masse de matière active (30% de carbone activé et 70 % de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) à la négative (Tableau III.15). Les cinq systèmes sont ensuite testés selon trois méthodes : voltampérométrie cyclique pour comparer le comportement électrochimique, décharge à courant constant pour comparer le rendement à fort régime et décharge à puissance constante pour comparer les performances énergie/puissance.

Système	m_+ (mg) CA	m_- (mg) CALTO3070	$r = \frac{m_{\text{CALTO3070}}}{m_{\text{CA}} + m_{\text{CALTO3070}}}$	Q_-/Q_+
n°1	7,00	3,01	0,30	0,75
n°2	6,96	3.39	0,33	0,85
n°3	6,93	4.20	0,38	1,06
n°4	6,92	5.00	0,42	1,26
n°5	6,91	5.69	0,45	1,44

Tableau III.15 : caractéristiques des ratios des cinq systèmes assemblés pour étudier l'équilibrage des systèmes CA/CALTO3070

Tout d'abord des voltampérométries cycliques sont réalisées sur les systèmes n°1 ; n°3 et n°5 afin de comparer leur comportement électrochimique. Le cyclage se fait entre 1 et 3 V à 8 vitesses de balayage croissantes, de 0,56 à 111,11 mV/s (Tableau III.16).

v (mV/s)	0,56	1,11	3,33	5,56	11,11	33,33	55,56	111,11
Durée d'1 cycle	2 h	1 h	20 min	12 min	6 min	2 min	1 min 12 s	36 s

Tableau III.16 : vitesses de balayage imposées et durées des cycles correspondantes

Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.60.

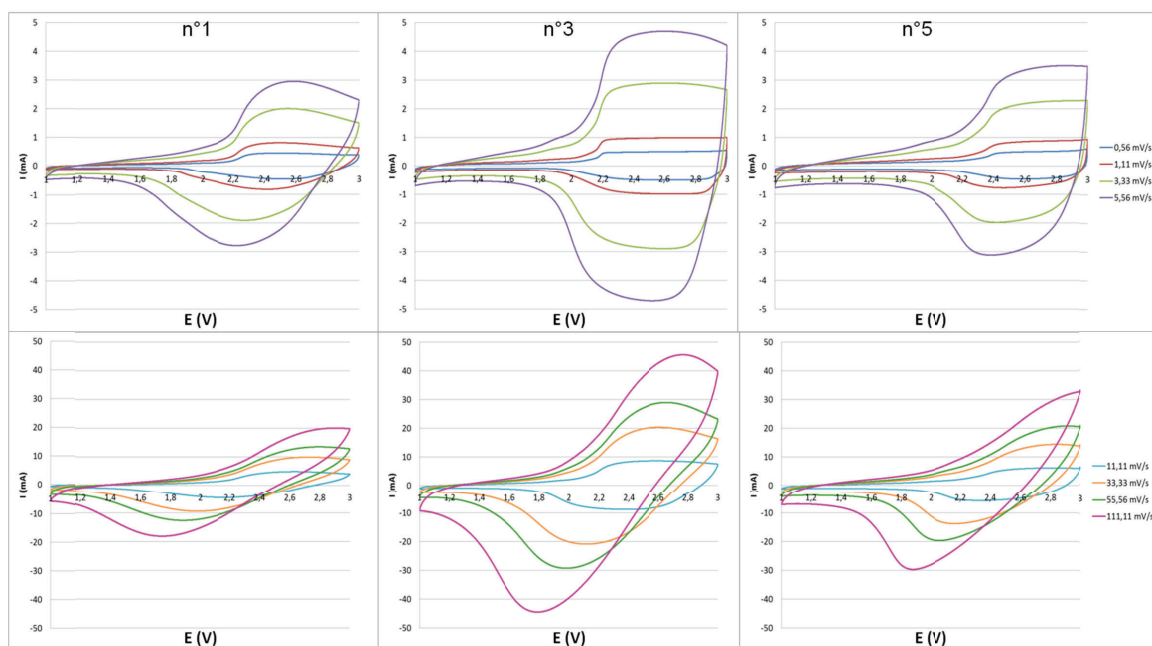


Figure III.60 : voltampérommes obtenus pour les 8 vitesses de balayage pour les systèmes n°1, n°3 et n°5

Dans le système n°1, l'électrode composite négative est limitante et bride la capacité du système entier, comme en témoigne la forme aplatie des voltampérommes et les valeurs des capacités chargées calculées à partir de l'aire sous la courbe (Tableau III.17).

Système	Charge en mAh		
	à 0,56 mV/s	à 5,56 mV/s	à 55,56 mV/s
n°1	0,204	0,125	0,053
n°3	0,261	0,220	0,119
n°5	0,242	0,148	0,075

Tableau III.17 : charges calculées à partir des voltampérommes pour les systèmes n°1, 3 et 5

Dans le système n°5, on constate qu'à des vitesses de balayage rapides le pic anodique correspondant à la charge (insertion des ions Li^+ dans le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) n'est plus visible qu'en partie. La matière active étant en excès à l'électrode négative, il est possible que l'on charge d'abord la partie « carbone activé » de l'électrode puis seulement le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui n'est alors utilisé que partiellement pour le stockage de l'énergie. Cela pourrait expliquer le décalage des pics vers les plus hauts potentiels. Un autre phénomène intervient également puisqu'au-delà d'un rapport Q_-/Q_+ de 1 on devrait avoir, au pire, une charge constante, la masse de carbone activé à la positive étant identique pour tous les systèmes. Pourtant les aires sous les voltampérommes du système n°5 sont clairement plus faibles que pour le système n°3. Ce dernier présente à la fois les courants de pics les plus importants et l'écart entre les pics anodique et cathodique le plus faible. Cela témoigne d'une utilisation optimale du matériau d'électrode sur la fenêtre de potentiel de fonctionnement : le système n°3 est le plus rapide et possède la charge la plus importante.

Le rendement à fort régime des cinq systèmes a ensuite été étudié en les chargeant à un régime C puis en les déchargeant à des régimes de plus en plus importants : 20C, 60C, 100C et 200C. Le rapport charge déchargée/chargée est représenté sur la figure III.61.

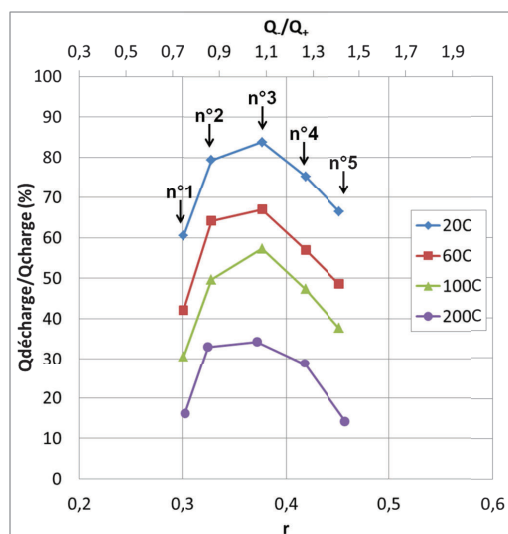


Figure III.61 : rapport charge déchargée/chargée pour les cinq systèmes CA/CALTO3070 pour des régimes de décharge de 20C, 60C, 100C et 200C

Comme pour la voltampérométrie cyclique, les résultats obtenus montrent que les meilleures performances sont celles du système n°3. Il délivre encore 67% de sa charge lors d'une décharge à un régime de 60C (1 min), et 57% à 100C (36 s). Il semble que le stockage capacitif à la surface du carbone activé ne soit finalement pas favorisé dans le système n°5. Si c'était effectivement le cas, le rapport Qdécharge/Qcharge serait plus élevé puisque ce type de stockage présente un excellent rendement à fort régime de décharge. Un trop grand excès de la négative conduit donc a priori à une modification néfaste du comportement électrochimique, comme le suggéraient déjà les voltampérométries cycliques.

Enfin, les cinq systèmes ont subi des décharges à puissance constante afin de comparer leurs performances énergie/puissance à partir d'un diagramme de Ragone (Figure III.62).

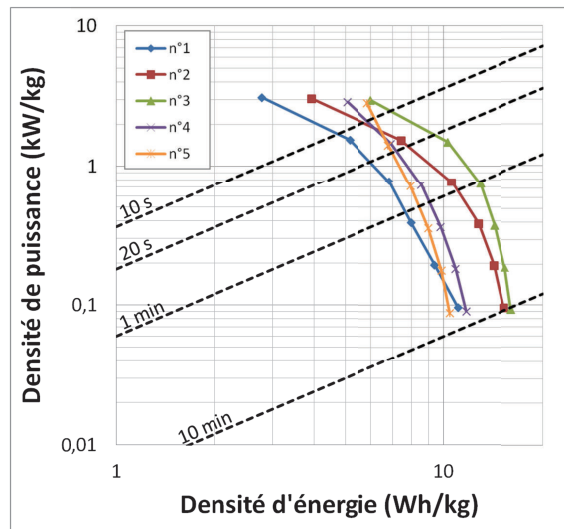


Figure III.62 : diagramme de Ragone des cinq systèmes CA/CALTO3070

Les résultats sont en accord avec les précédents : le système n°1 montre les performances les plus médiocres et le système n°3 les plus prometteuses. En effet il possède toujours les valeurs de densité d'énergie et de densité de puissance les plus élevées et ce quel que soit le temps de décharge, de quelques secondes à 10 minutes. Cela confirme l'intérêt de l'équilibrage de ce système.

Au final, trois types de tests (voltampérométrie cyclique, cyclage galvanostatique et décharges à puissance constante) menés sur cinq systèmes à l'équilibrage différent ont permis de déterminer un ratio négative/positive optimal pour les supercondensateurs hybrides CA/CALTO3070. Un excès notoire de matière active sur l'une ou l'autre des deux électrodes est toujours défavorable. Finalement, un léger excès de la négative (ici $Q_-/Q_+ = 1,06$) offre les meilleures performances en termes de capacité, de rendement à fort régime de décharge et de densités d'énergie et de puissance.

III.5.2.3) Performances du système CA/CALTO3070

Dans un premier temps les performances énergie/puissance d'un système CA/CALTO3070 équilibré ($Q_-/Q_+ = 1,06$) sont comparées avec celles de systèmes symétriques CA/CA (Figure III.63). On constate que le système hybride (courbe rouge) possède des densités d'énergie et de puissance supérieures à celles d'un système symétrique utilisant un électrolyte classique à base de tétrafluoroborate de tétraéthylammonium dans de l'acétonitrile (courbe bleue, points). Pourtant, l'allure de la courbe du système hybride n'est pas pleinement satisfaisante puisque la densité d'énergie diminue de façon importante lorsque la densité de puissance augmente : 16 à 6 Wh/kg pour 0,1 à 3 kW/kg. Nous avons supposé que la composition de l'électrolyte pouvait influencer l'allure des courbes du diagramme de Ragone. Pour étudier cela deux autres systèmes symétriques ont été testés. Le premier comporte un

électrolyte toujours à base d'acétonitrile mais avec un sel LiPF_6 (courbe bleue, tirets). Le second comporte l'électrolyte utilisé dans les systèmes qui font intervenir du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: sel LiPF_6 dans un mélange de carbonates (courbe bleue, trait plein).

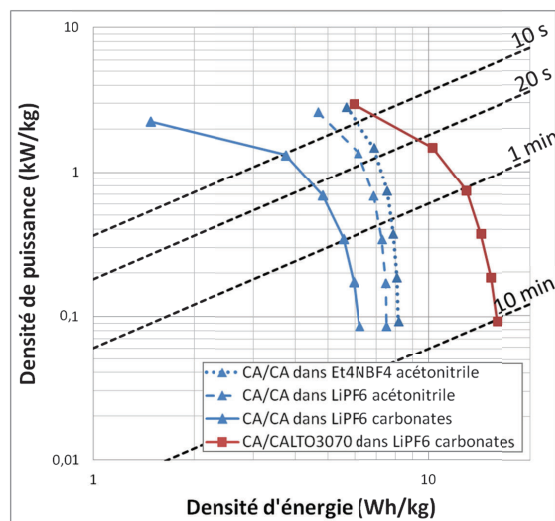


Figure III.63 : diagramme de Ragone pour un système CA/CALTO3070 (en rouge) et trois systèmes CA/CA (en bleu) avec différents électrolytes

Il apparaît que l'utilisation de LiPF_6 à la place de Et_4NBF_4 entraîne une légère diminution globale de la densité d'énergie du système CA/CA, mais ne modifie pas l'allure de la courbe. En revanche, l'utilisation de carbonates en tant que solvants provoque une chute de la densité d'énergie, particulièrement marquée à forte puissance. Une des perspectives concernant les travaux sur ces systèmes CA/CALTO serait donc d'utiliser le sel LiPF_6 dans de l'acétonitrile plutôt que dans un mélange de carbonates. Cela permettrait de plus d'alléger les systèmes, la densité de l'acétonitrile étant plus faible.

On constate que les densités d'énergie obtenues lors de ces tests sont plus faibles que celles données sur le diagramme de Ragone comparatif présenté lors de l'étude préliminaire (Figure III.59). Les électrodes autosupportées utilisées pour l'étude préliminaire sont jusqu'à trois fois plus épaisses (hors collecteur) que les électrodes enduites utilisées par la suite. Il semblerait donc intéressant de mener une étude visant à déterminer une épaisseur d'électrode optimale.

Enfin, un cyclage galvanostatique continu a été réalisé sur deux systèmes CA/CALTO3070 (Tableau III.18).

Système	m ₊ (mg) CA	m ₋ (mg) CALTO3070	$r = \frac{m_{\text{CALTO3070}}}{m_{\text{CA}} + m_{\text{CALTO3070}}}$	Q ₋ /Q ₊
A	7,03	4,08	0,37	1,02
B	7,07	4,17	0,37	1,03

Tableau III.18 : caractéristiques des deux systèmes CA/CALTO3070 assemblés pour étude par cyclage galvanostatique

Le système A a été cyclé à un régime de 10C, et le système B à un régime de C, l'évolution de la charge sur 500 cycles est présentée sur la figure III.64.

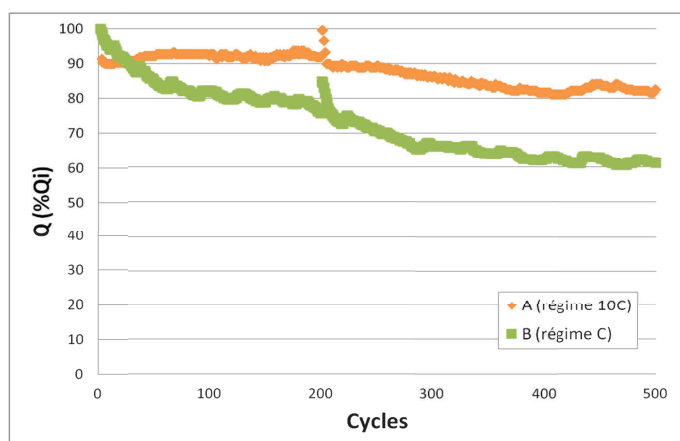


Figure III.64 : évolution de la charge des systèmes CA/CALTO3070 A et B

La perte de charge en 500 cycles est importante : elle atteint 18% pour le système A et 38% pour le système B, qui paradoxalement a été cyclé à un régime plus lent. Cette observation pourrait laisser supposer une dégradation de l'électrolyte, qui serait alors plus marquée lorsque le cyclage est plus lent et que l'électrode positive reste plus longtemps à un potentiel élevé. Cependant, la comparaison des profils de décharge du système B (Figure III.65) montre que le changement de pente apparaît bien plus tôt pour la 500^{ème} décharge (flèche rouge) que pour la 1^{ère} décharge (flèche bleue).

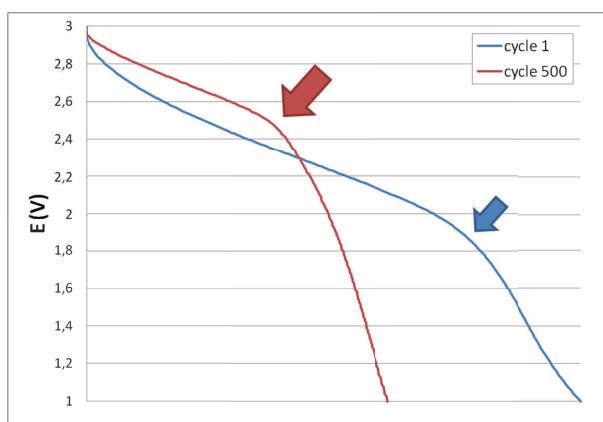


Figure III.65 : profils de potentiels pour les décharges n°1 (en bleu) et n°500 (en rouge) du système CA/CALTO3070 B

Après 500 cycles le palier du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est plus court, ce qui traduit une perte de capacité de l'électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ au cours du cyclage, déjà constatée pour les systèmes CA/LTO. L'électrode négative devient rapidement limitante, ce qui limite le potentiel maximal de l'électrode positive de carbone activé et écarte a priori toute possibilité de dégradation de l'électrolyte.

III.6) Conclusion et perspectives

Les travaux sur les supercondensateurs hybrides à base de carbone activé et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont tout d'abord porté sur la réalisation d'électrodes et en particulier celles de carbone activé, ce matériau n'ayant jamais été utilisé auparavant au sein du Laboratoire des Matériaux pour les Batteries.

La réalisation de supercondensateurs hybrides carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a permis de confirmer l'intérêt de l'utilisation du titanate de lithium en tant que matériau de négative, ce qui engendre notamment un gain de densité d'énergie et un ralentissement de l'autodécharge du système. Cependant le comportement de tels systèmes est fortement dégradé pour des régimes de cyclage élevés, pourtant caractéristiques des supercondensateurs. En conséquence, des électrodes négatives composites contenant du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et du carbone activé dans différentes proportions ont été testées. Leur utilisation permet de conserver un gain de densité d'énergie conséquent (d'un facteur 2 environ) tout en maintenant des bonnes performances en puissance jusqu'à 2 ou 3 kW/kg.

Pour les systèmes hybrides, et contrairement aux systèmes symétriques carbone activé / carbone activé, l'utilisation de la fenêtre de potentiel dépend du régime de cyclage. Une étude encore plus poussée de l'équilibrage semble donc nécessaire pour optimiser ce type de système. Enfin, deux points identifiés au cours de ces travaux comme influençant la densité d'énergie obtenue mériteraient d'être approfondis : l'épaisseur des électrodes et la nature du solvant de l'électrolyte.

III.7)Bibliographie

1. **Scharner, S, Weppner, W and Schmid-Beurmann, P.** 1999, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 146 (3), pp. 857-861.
2. **Ohzuku, T, Ueda, A and Yamamoto, N.** 1995, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 142 (5), pp. 1431-1435.
3. **Amatucci, G, et al.** 2001, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, pp. A930-A939.
4. **Du Pasquier, A, et al.** 2003, Journal of Power Sources, Vol. 113, pp. 62-71.
5. **Du Pasquier, A, et al.** 2003, Journal of Power Sources, Vol. 115, pp. 171-178.
6. **Plitz, I, et al.** 2006, Applied Physics A, Vol. 82, pp. 615-626.
7. **Kavan, L, et al.** 2003, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 150 (7), pp. A1000-A1007.
8. **Cheng, L, et al.** 2006, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 153, pp. A1472-A1477.
9. **Lin, Y-S, Tsai, M-C and Duh, J-G.** 2012, Journal of Power Sources, Vol. 214, pp. 314-318.
10. **Zhu, G-N, et al.** 2013, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 688, pp. 86-92.
11. **Zheng, X, et al.** 2012, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, pp. 9869-9880.
12. **Zheng, X-D, et al.** 2013, Ionics, Vol. 19 (3), pp. 385-389.
13. **Vujkovic, M, et al.** 2013, Materials Research Bulletin, Vol. 48 (2), pp. 218-223.
14. **Fang, W, et al.** 2013, Electrochimica Acta, Vol. 93, pp. 173-178.
15. **Fang, W, et al.** 2013, Electrochimica Acta, Vol. 94, pp. 294-299.
16. **Yin, Y, et al.** 2013, Solid State Ionics, Vol. 241, pp. 1-4.
17. **Kim, H-K, Bak, S-M and Kim, K-B.** 2010, Electrochemistry Communications, Vol. 12, pp. 1768-1771.
18. **Xiang, H, et al.** 2011, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 7205-7209.
19. **Ni, J, et al.** 2012, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 16 (8), pp. 2791-2796.
20. **Cheng, L, et al.** 2007, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 154 (7), pp. A692-A697.
21. **Naoi, K, et al.** 2010, Journal of Power Sources, Vol. 195, pp. 6250-6254.
22. **Choi, H S, et al.** 2011, Nanotechnology, Vol. 22. 405402.

23. **Naoi, K, et al.** 2013, Accounts of Chemical Research, Vol. 46 (5), pp. 1075-1083.
24. **Wang, G, et al.** 2010, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 40, pp. 821-831.
25. **Choi, H S, et al.** 2012, Journal of Materials Chemistry, Vol. 22, pp. 16986-16993.
26. **Hu, X, et al.** 2009, Journal of Power Sources, Vol. 187, pp. 635-639.
27. **Cericola, D, et al.** 2011, Electrochimica Acta, Vol. 56, pp. 1288-1293.
28. **Cericola, D, et al.** 2011, Electrochimica Acta, Vol. 56, pp. 8403-8411.
29. **Chen, S, et al.** 2012, Journal of Renewable and Sustainable Energy, Vol. 4. 033114.
30. **Cericola, D, et al.** 2011, Journal of Power Sources, Vol. 196, pp. 10305-10313.
31. **Böckenfeld, N, et al.** 2012, Electrochimica Acta, Vol. 76, pp. 130-136.
32. **Arof, A K, et al.** 2012, Electrochimica Acta, Vol. 74, pp. 39-45.
33. **TDK Corporation.** *Electrode for capacitor. US20050207096A1* 2005.
34. **Batscap.** *Electrode de supercondensateur à taux de charge élevé et procédé d'obtention par extrusion. FR2881569* 2006.
35. **Perricone, E.** *Mise au point d'électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs.* 2011.
36. **Chapet, M and Vergnes, B.** 2001, Techniques de l'Ingénieur. AM3653.
37. **Lee, J-H, et al.** 2005, Journal of Power Sources, Vol. 147, pp. 249-255.
38. **Wu, Y, et al.** 2012, Electrochimica Acta, Vol. 67, pp. 33-40.
39. **Shen, Y, Eltzholtz, J R and Iversen, B B.** 2013, Chemistry of Materials, Vol. 25, pp. 5023-5030.
40. **Yang, Y, et al.** 2014, Advanced Functional Materials, Vol. 24, pp. 4349-4356.
41. **Li, J, Tang, Z and Zhang, Z.** 2005, Chemistry of Materials, Vol. 17, pp. 5848-5855.
42. **Ganapathy, S and Wagemaker, M.** 2012, ACS Nano, Vol. 6, pp. 8702-8712.
43. **Come, J, et al.** 2011, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158(10), pp. A1090-A1093.
44. **Oyama, N, et al.** 2010, Electrochemistry, Vol. 78, pp. 375-379.
45. **Laviron, E.** 1980, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 115, pp. 65-74.
46. **Daifuki, H.** 1985, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 183, pp. 1-26.

Chapitre IV : Systèmes asymétriques à base de MnO_2

IV.1)Etat de l'art

Le dioxyde de manganèse a été utilisé pour la première fois en tant que matériau d'électrode de supercondensateur en 1999 par Lee et al. (1). Il a suscité depuis un intérêt croissant (Figure IV.1, en bleu), notamment car il permet d'utiliser des électrolytes aqueux qui sont écologiques et économiques : ils ne nécessitent pas de travailler sous atmosphère inerte, sont moins dangereux et possèdent une meilleure conductivité que les électrolytes organiques. Les capacités atteintes avec le MnO_2 sont moins importantes qu'avec le RuO_2 par exemple, mais son coût plus faible et sa toxicité moindre sont des avantages majeurs. L'inconvénient principal du MnO_2 est sa conductivité électronique médiocre (10^{-6} S/cm), c'est pourquoi dernièrement de nombreux travaux portent sur la création d'électrodes pseudo-capacitives composites qui font intervenir du MnO_2 et un second matériau bon conducteur électronique (Figure IV.1, en rouge), en particulier des nanotubes ou des fibres de carbone.

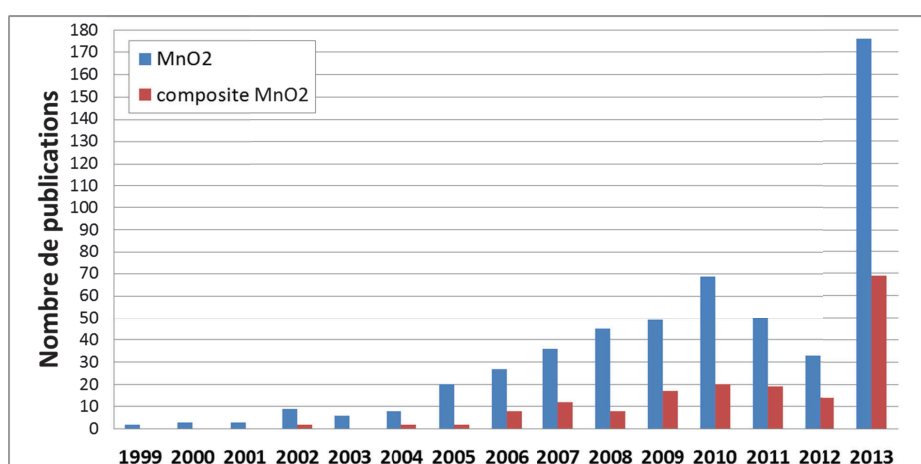


Figure IV.1 : analyse bibliométrique effectuée sur la base de données Scopus concernant l'utilisation du MnO_2 dans les supercondensateurs, avec ou sans le mot-clé « composite »

Raymundo-Piñero et al. (2) ont étudié en 2005 les performances de composites à base de MnO_2 amorphe et de nanotubes de carbone. L'oxyde métallique est synthétisé par co-précipitation en présence des nanotubes. Pour des pourcentages massiques de nanotubes compris entre 10 et 50%, les composites possèdent en électrolyte aqueux basique (Na_2SO_4 1M) une capacité autour de 140 F/g. Des systèmes symétriques ont été cyclés entre 0 et 0,6 V et des systèmes à 3 électrodes entre -0,1 et 1,3 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Subramanian et al. (3) ont également synthétisé des composites à base de MnO_2 amorphe, obtenus par simple précipitation à partir de KMnO_4 et en présence de nanotubes. Les auteurs proposent une composition optimale comportant 20% de nanotubes (en masse), qui offre une capacité de 162 F/g et la meilleure tenue en cyclage sur 750 cycles (75%). Le matériau composite est étudié en électrolyte aqueux basique (Na_2SO_4 1M), uniquement en système 3 électrodes et sur 1 V, la référence étant une électrode au calomel saturé.

Huang et al. (4) ont mis au point une synthèse de composite à base de dioxyde de manganèse dans sa phase γ . Une solution de KMnO_4 , d'acide nitrique et de nanotubes de carbone est utilisée pour obtenir des nanoparticules de MnO_2 adsorbées sur les nanotubes. Toutefois aucune caractérisation électrochimique n'a été menée sur ce matériau. Fan et al. (5) ont déposé électrochimiquement du $\gamma\text{-MnO}_2$ sur une forêt de nanotubes de carbone alignés. Le matériau composite testé sur 1 V en système 3 électrodes (référence au calomel saturé) avec un électrolyte aqueux (Na_2SO_4 1M) fournit une capacité de 234 F/g et une très bonne stabilité sur 800 cycles avec seulement 0,5% de perte de capacité. Choi et al. (6) ont électrodéposé du $\gamma\text{-MnO}_2$ sur des fibres de carbone à partir d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse. Une électrodéposition de 2h permet un recouvrement total des fibres et le matériau montre alors dans un électrolyte basique (KOH 6M) une capacité atteignant 350 mAh/g, toutefois la stabilité en cyclage n'a pas été évaluée et une fois encore les caractérisations ont été réalisées en utilisant un montage 3 électrodes (référence Ag/AgCl).

Yan et al. (7) ont synthétisé en 2009 un composite formé de nanotubes et de MnO_2 de type birnessite. Pour cela, le mélange réactionnel à base de nanotubes et de KMnO_4 est placé pendant 10 min dans un four à micro-ondes réglé sur une puissance 700 W. Les pourcentages massiques de MnO_2 obtenus dans le composite sont au final relativement faibles, compris entre 57 et 15%. Pour cette dernière composition, une capacité atteignant 944 F/g est annoncée, cependant la masse utilisée pour le calcul est uniquement celle du MnO_2 . On peut en déduire une capacité du composite dans son ensemble d'environ 140 F/g. Plus récemment, le même protocole a été utilisé pour synthétiser un composite comportant cette fois 85% de MnO_2 (8). Il présente une capacité de 240 F/g, valeur qui chute de 7% au bout de 2000 cycles. Les performances ont été évaluées en montage 3 électrodes et dans une solution de Na_2SO_4 1M.

Wu et al. (9) ont déposé anodiquement du dioxyde de manganèse α sous forme d'aiguilles sur un tissu de fibres de carbone. Les nanofibres de MnO_2 possèdent alors une capacité massique de 432 F/g (électrolyte Na_2SO_4 1M), bien supérieure à celle de 177 F/g obtenue pour ces mêmes nanofibres déposées sur un support en acier inoxydable.

Kang et al. (10) présentent des électrodes flexibles à base de nanotubes de carbone et de MnO_2 , supportées sur du papier. Pour déposer le dioxyde de manganèse, le substrat nanotubes/papier est plongé dans une solution d'acétate de manganèse et soumis à un balayage en potentiel. Toutefois, il n'est fait aucune mention de la phase cristallographique obtenue. Une capacité massique de 540 F/g est mesurée en cellule à 3 électrodes, et la perte sur un millier de cycles est de 5%. D'autres matériaux faisant office de support et de

conducteur électronique pour des électrodes de MnO_2 ont été étudiés (graphène, mousses d'or, etc.), Yu et al. en présentent certains dans leur article de revue datant de 2013 (11).

Au final, il apparaît que l'adjonction d'un matériau carboné est inévitable si l'on souhaite exploiter au mieux la pseudo-capacité du MnO_2 , et c'est cette approche qui a été choisie pour les travaux réalisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, du dioxyde de manganèse est synthétisé en voie aqueuse et à température ambiante pour obtenir la phase cristallographique δ . L'étude a ensuite porté sur la synthèse d'un matériau composite par auto-assemblage. Le but est d'agréger de fines particules de dioxyde de carbone autour d'un squelette carboné. Une telle microstructure a l'avantage de présenter une grande surface spécifique de matière active directement en contact avec un réseau possédant une bonne conductivité électronique. Les problématiques rencontrées ont concerné la taille des particules de MnO_2 , la conservation de la phase δ lors de l'auto-assemblage et le choix du percolant électronique. Le matériau composite obtenu a été testé en électrode positive dans un système asymétrique face à une électrode négative de carbone activé.

IV.2) Synthèse du dioxyde de manganèse

Les oxydes de manganèse existent sous de nombreuses phases cristallographiques (Tableau IV.1 (12)) qui présentent des propriétés différentes notamment en termes de réactivité électrochimique (effets capacitifs et activité redox). Afin de générer des matériaux d'électrode pour supercondensateurs à électrolyte aqueux présentant une capacité de stockage intéressante, une activité électrochimique dans la fenêtre de stabilité du milieu aqueux et une bonne stabilité structurale dans le domaine de température d'utilisation, il faut donc synthétiser une phase adaptée.

Compound	Mineral	Crystal symmetry	Lattice parameters (Å)	Features
MnO	manganosite	cubic (Fm3m)	a=4.44	rock-salt
α -MnO ₂	cryptomelane	tetragonal (I4/m)	a=9.81; c=2.85	(1×1)/(2×2)
R-MnO ₂	ramsdellite	orthorhombic (Pbnm)	a=4.53; b=9.27; c=2.87	(1×2) tunnel
β -MnO ₂	pyrolusite	tetragonal (P4 ₂ /mnm)	a=4.39; c=2.87	(1×1) tunnel
γ -MnO ₂	nsutite	complex tunnel	a=9.65; c=4.43	(1×1)/(1×2)
δ -MnO ₂	vernadite	hexagonal	a=2.86; c=4.7	(1×∞) layer
λ -MnO ₂	spinel	cubic (Fd3m)	a=8.04	(1×3) tunnel
MnO ₂ ·H ₂ O	birnessite	hexagonal	a=2.84; c=14.64	(1×∞) layer
LiMn ₂ O ₄	spinel	cubic (Fd3m)	a=8.25	(1×3) tunnel
α -LiMnO ₂		monoclinic (C2/m)	a=5.44; b=2.81; c=5.39; β =116.0	layer-like
β -LiMnO ₂		orthorhombic (Pmnm)	a=2.81; b=6.31; c=4.57	layer-like
MnO(OH)	manganite	monoclinic (B2 ₁ /d)	a=8.86; b=5.24; c=5.70; β =90.0	
α -Mn ₂ O ₃	bixbyite	cubic (Ia3)	a=9.41	C-type
Mn ₃ O ₄	hausmannite	tetragonal (I4 ₁ /amd)	a=9.81; c=2.85	spinel-like

Tableau IV.1 : données cristallographiques de composés Mn-O, d'après la référence (12)

Le comportement électrochimique du dioxyde de manganèse dépend de façon assez complexe de la phase cristallographique utilisée, de la cristallinité du matériau ou encore de la morphologie des matériaux obtenus (13). Dans notre cas, le choix de l'oxyde de manganèse utilisé est corrélé d'une part à ses performances en termes de capacité, mais aussi à la stratégie de synthèse des matériaux d'électrode. En effet, le matériau actif est préparé selon une procédure originale par auto-assemblage sur fibres de carbone s'inspirant de travaux réalisés au CEA Grenoble par Pascal Tiquet (14). Au regard de la littérature (13) (15), nous avons privilégié la phase δ qui présente parmi les meilleures performances en tant que matériau d'électrode, tout en étant potentiellement stable aux températures requises par le procédé de synthèse. Il est important de rappeler ici que le but de cette étude n'était pas de mettre en œuvre une procédure originale de synthèse de l'oxyde métallique mais bien de produire un matériau hiérarchisé par auto-assemblage dans lequel les propriétés de réactivité mais aussi et surtout de conductivité (l'oxyde de manganèse étant faiblement conducteur électronique) étaient privilégiées.

IV.2.1) Préparation du δ -MnO₂

Comme mentionné précédemment, il a été choisi de suivre le protocole de Ragupathy et al. (15) qui, outre les bonnes performances électrochimiques du δ -MnO₂ obtenu (250 F/g), présente l'avantage d'une synthèse en milieu aqueux et à température ambiante.

Une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO₄ (VWR) à 0,11M est préparée, puis 5 cm³ d'éthylène glycol (Sigma) sont ajoutés. La solution est laissée 20 minutes sous agitation magnétique, sa couleur passe de violet foncé à marron. Le solide obtenu est filtré sous vide et lavé à l'eau et à l'éthanol puis séché une nuit dans une étuve à 60°C.

La taille des particules obtenues est mesurée dans l'eau par granulométrie laser. Globalement, la distribution en volume est gaussienne, centrée autour de 10 μ m, mais on note également la présence d'une seconde population autour de 0,3 μ m (Figure IV.2).

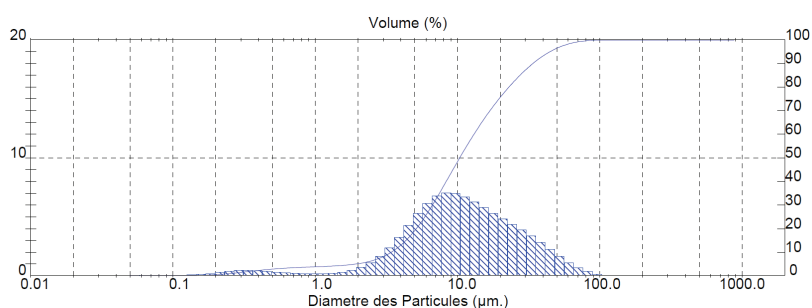


Figure IV.2 : distribution en volume de la taille de particules du MnO₂ synthétisé à température ambiante

Par DRX, nous avons pu confirmer la phase cristallographique obtenue, qui est bien du δ -MnO₂ (Figure IV.3). Elle est caractérisée par deux pics correspondant aux distances interréticulaires 2,4 et 1,4 Å (16), situés respectivement à $2\Theta \approx 37$ et 66° . Les pics obtenus sont bien définis et ont une intensité qui leur permet de se détacher nettement du bruit.

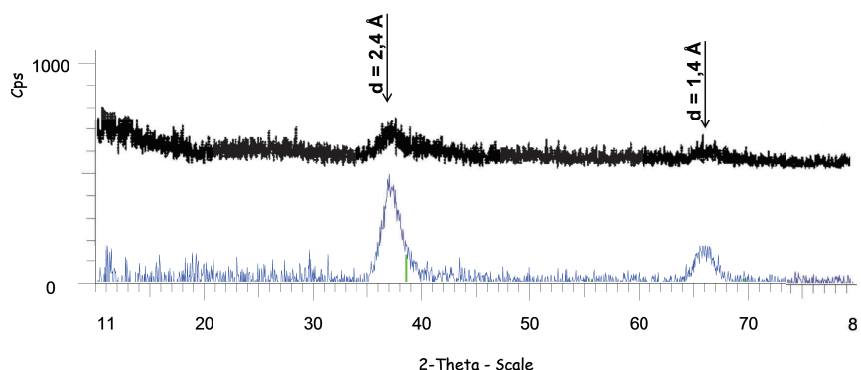


Figure IV.3 : diffractogrammes du MnO₂ synthétisé (en bleu) et du δ -MnO₂ synthétisé par Ragupathy et al. (en noir, d'après la référence (15))

Toutefois, il est important de noter que le séchage à l'étuve, tel que décrit par Ragupathy et al., forme des blocs durs et cohésifs qu'il convient de broyer. Cette phase de broyage a été expérimentée dans différentes conditions (broyage sec ou humide).

IV.2.2) Influence du broyage

IV.2.2.1) Séchage à l'étuve et broyage manuel à sec

Suite à l'étape de séchage précédemment introduite, le solide obtenu est broyé manuellement dans un mortier en agate afin de réduire mécaniquement la taille des particules. Cependant le séchage à l'étuve a formé des blocs qui sont difficiles à broyer à sec. Il en résulte une morphologie de grain inhomogène comme le présente l'image MEB de la figure IV.4(a) et le confirme l'analyse granulométrique (Figure IV.4(b)).

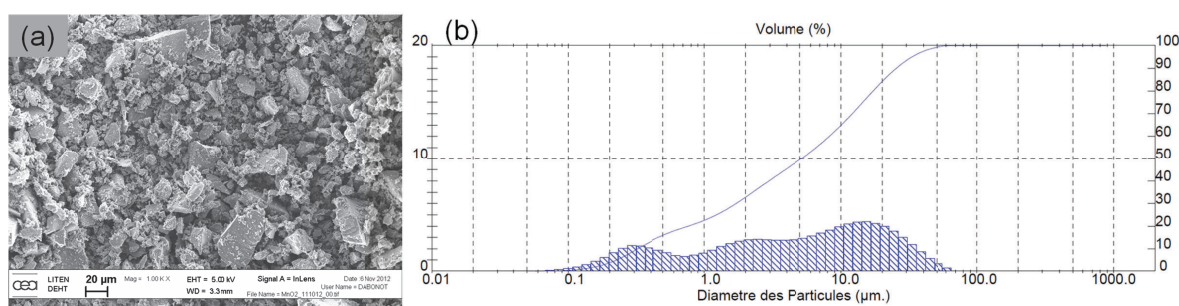


Figure IV.4 : (a) image MEB grossissement x1000 et (b) distribution en volume de la taille de particules du MnO_2 après séchage à l'étuve et broyage manuel

On voit clairement sur la figure IV.4(b) une persistance des populations de particules originelles (diamètres 0,3 et 10 μm), mais aussi la création d'agglomérats de plus de 50 μm et la genèse d'une sous population de diamètre intermédiaire centrée sur 2 μm. Ce broyage permet de diminuer la taille moyenne des particules mais génère une inhomogénéité de la poudre. Le volume des particules dont le diamètre dépasse le micron est important et celles-ci doivent être éliminées pour améliorer l'homogénéité de la poudre. Une façon de répondre simplement à cet inconvénient pourrait consister à effectuer un broyage en milieu humide.

IV.2.2.2) Séchage à l'étuve et broyage manuel dans le cyclohexane

Après avoir été séché dans l'étuve, le produit obtenu est broyé dans un mortier, cette fois en présence de cyclohexane (environ 2 mL par gramme de poudre). Après broyage, on retrouve de nouveau une distribution avec deux populations distinctes : la première est cohérente avec l'analyse granulométrique avant séchage et se situe autour de 0,3 μm, en revanche la deuxième est centrée autour de 20 μm, ce qui laisse supposer une nouvelle fois un phénomène d'agglomération (Figure IV.5).

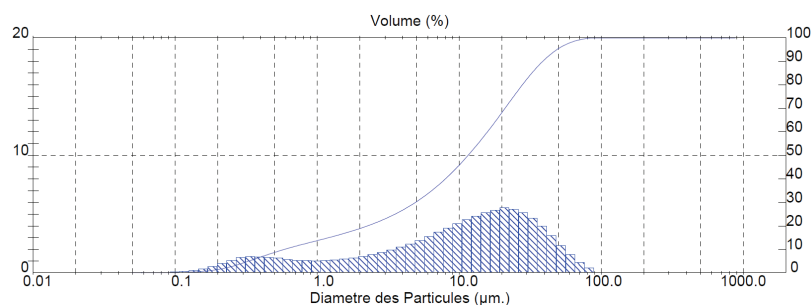


Figure IV.5 : distribution en volume de la taille de particules du MnO_2 après séchage à l'étuve et broyage manuel dans le cyclohexane

Les caractérisations précédentes démontrent l'inefficacité de la phase de broyage qui ne permet pas de diminuer et d'affiner la taille des particules corrélativement aux dimensions mesurées après synthèse et avant séchage. Une augmentation de la taille des particules est même observée, ce qui laisse supposer que le séchage à l'étuve génère une agglomération de celles-ci. Afin de vérifier cette hypothèse, une autre voie de séchage (lyophilisation) a été évaluée.

IV.2.3) Influence du séchage

La lyophilisation a été envisagée pour sécher le précipité dans le but de limiter la formation de blocs. Après avoir été rincé, le précipité obtenu est dispersé dans de l'eau distillée par agitation magnétique. La dispersion est ensuite versée directement sur le plateau en inox du lyophilisateur et placée une nuit au congélateur. Le produit congelé est finalement lyophilisé sous vide, à une pression de 0,05 mbar (lyophilisateur Alpha 2-4 LSC, CHRIST, Figure IV.6). Dans ces conditions, la glace présente dans le produit est sublimée et la récupération de la vapeur d'eau se fait sur un piège froid (condenseur) sur lequel se forme du givre.

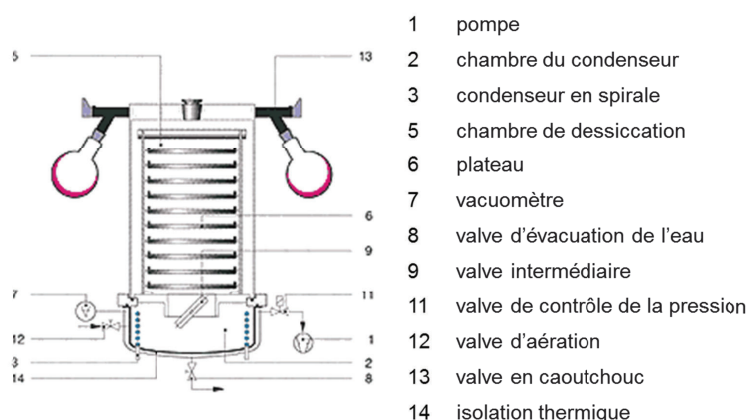


Figure IV.6 : principe d'un lyophilisateur

Après séchage on obtient cette fois une poudre fine qui à l'œil nu semble homogène (pas de formation de blocs ou d'agglomérats visibles). La granulométrie de cette poudre a été réalisée sans broyage (Figure IV.7).

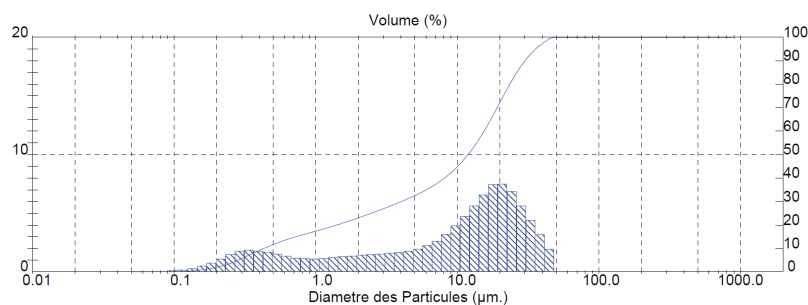


Figure IV.7 : distribution en volume de la taille de particules du MnO_2 après séchage au lyophilisateur

La granulométrie du lyophilisat est comparable à celle obtenue pour le broyage dans le cyclohexane : on retrouve les deux mêmes populations pour la distribution en volume. Cependant la poudre ne comporte plus d'agrégats dépassant les 50 μm , et son apparence est effectivement plus fine et homogène que celle de la poudre séchée à l'étuve (Figure IV.8).

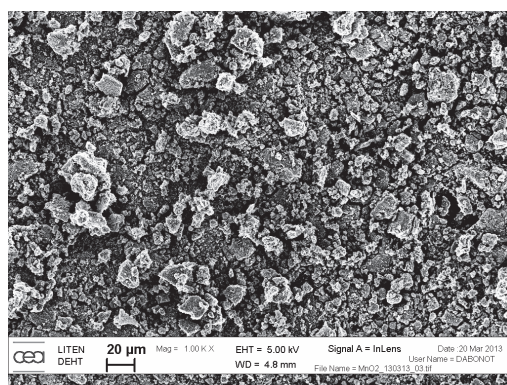


Figure IV.8 : image MEB du MnO_2 après séchage au lyophilisateur, grossissement $\times 1000$

Il apparait que l'étape de séchage, quelle que soit la méthode employée, crée des agrégats dont la taille est centrée autour de 20 μm , soit deux fois la taille des particules du précipité formé (figure IV.2). Le procédé d'auto-assemblage étant de toute façon réalisé en solution aqueuse, il est finalement apparu judicieux d'utiliser directement le précipité après rinçage. Toutefois, la granulométrie de ce précipité demeure importante et nécessite un affinage afin d'obtenir une surface développée optimale. Il convient alors de modifier les conditions de synthèse de manière à diminuer la taille moyenne des particules tout en conservant la phase δ recherchée.

IV.2.4) Influence des conditions de synthèse

Pour diminuer la taille des particules de dioxyde de manganèse, il faut jouer sur leurs conditions de synthèse. Deux possibilités faisant intervenir soit les paramètres physiques de la synthèse, soit la composition du mélange réactionnel ont été envisagées. Dans ce contexte, nous avons choisi soit de moduler l'étape de nucléation au travers de l'augmentation de la température de synthèse, soit d'ajouter en solution un tensioactif qui devrait limiter la croissance des particules par encapsulation.

IV.2.4.1) Ajout d'un tensioactif

Les tensioactifs peuvent être utilisés dans des suspensions solide-liquide afin de les stabiliser en évitant la réaggrégation des particules (17). Pour notre application nous avons choisi de travailler avec un tensioactif non ionique, le TWEEN 20 (Sigma-Aldrich). Le choix de ce tensioactif provient essentiellement de son caractère non-ionique et de ses propriétés acido-basiques neutres.

Le TWEEN 20 est ajouté à la solution de réactifs à hauteur d'environ 0,1% (en volume), le protocole de synthèse n'étant pas modifié par ailleurs. Après avoir été rincé, le produit obtenu est dispersé dans de l'eau distillée par agitation magnétique et une granulométrie laser est réalisée (Figure IV.9).

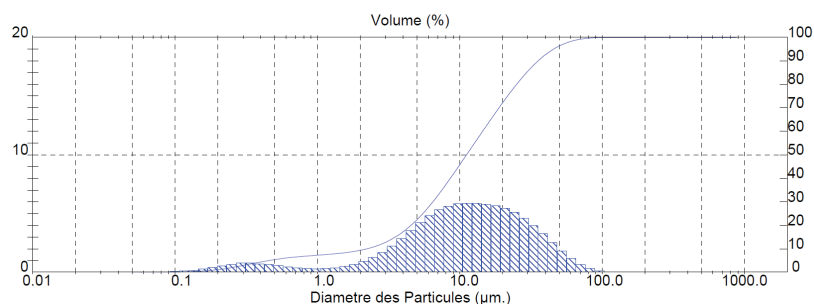


Figure IV.9 : distribution en volume de la taille de particules du MnO₂ synthétisé à température ambiante en présence de TWEEN 20

Par comparaison avec la figure IV.2 (synthèse d'après le protocole rapporté par Ragupathy et al.), on constate que le tensioactif ne permet pas d'affiner la granulométrie du MnO₂. Compte tenu de ce résultat, nous n'avons pas poursuivi cette voie de synthèse qui toutefois demeure intéressante. En effet, il est possible de jouer sur la nature de l'agent amphiphile (caractère ionique) et sur sa concentration afin de générer une encapsulation plus efficace couplée à une forte répulsion électrostatique. De même, une voie équivalente consisterait à utiliser en lieu et place du tensioactif un polymère hydrosoluble tel que la CMC (carboxyméthylcellulose) ou la PVP (polyvinylpyrrolidone). Toutefois, afin de tirer le meilleur parti de cette approche par encapsulation, il serait important de caractériser le potentiel zêta

des particules de dioxyde de manganèse synthétisées afin de choisir l'additif le plus approprié.

IV.2.4.2) Température de synthèse

Une synthèse a été réalisée à une température plus élevée afin de favoriser le phénomène de nucléation des particules au dépend de leur croissance. Pour ce faire, la solution aqueuse de permanganate de potassium est chauffée à 50°C, puis l'éthylène glycol est ajouté dans les mêmes proportions que celles précédemment citées. La réaction présente alors un comportement exothermique marqué avec une élévation de la température de la solution d'environ 10°C en 5 minutes. Par la suite, la température décroît rapidement pour se stabiliser après environ 15 minutes à la température de consigne de 50°C. Après avoir été rincé, le produit obtenu est dispersé dans de l'eau distillée par agitation magnétique et une granulométrie laser est réalisée (Figure IV.10).

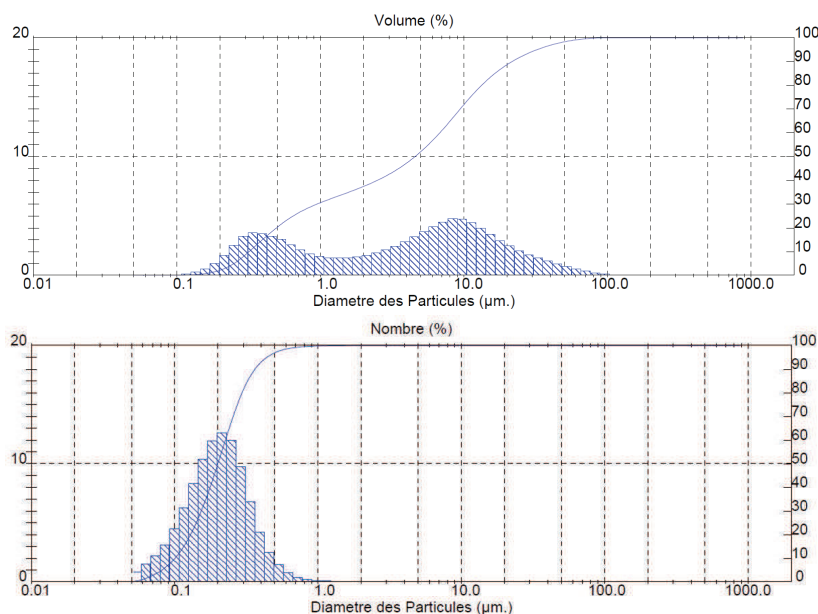


Figure IV.10 : distributions en volume et en nombre de la taille de particules du MnO_2 synthétisé à 50°C

Les deux populations centrées autour de 10 μm et 0,3 μm sont toujours présentes. Le pourcentage volumique de cette seconde population est beaucoup plus important que pour une synthèse à température ambiante. Le tracé d'une distribution en nombre montre que la répartition est bonne : on observe une gaussienne centrée sur 0,2 μm qui traduit une bonne homogénéité de la taille des particules.

L'auto-assemblage nécessite la dispersion du MnO_2 dans l'eau. La suspension pourra donc être utilisée directement après lavage du précipité synthétisé à 50°C sans faire intervenir d'étape de séchage, qui provoque systématiquement une aggrégation de particules.

IV.2.5) Validation de la phase cristallographique

Quelles que soient les conditions de synthèse ou de séchage, la phase obtenue est la phase δ (vernadite) comme l'indiquent les quatre diffractogrammes de la figure IV.11. Les épaulements à 31° et 42° traduisent toutefois la présence d'autres phases voire d'une pollution non identifiée et montrent que le produit obtenu n'est pas pur.

La surface des particules de δ -MnO₂ est irrégulière et a l'aspect d'une mousse (Figure IV.12). Cette rugosité est avantageuse puisqu'elle permettra d'avoir une surface d'échange plus importante entre l'oxyde métallique et l'électrolyte.

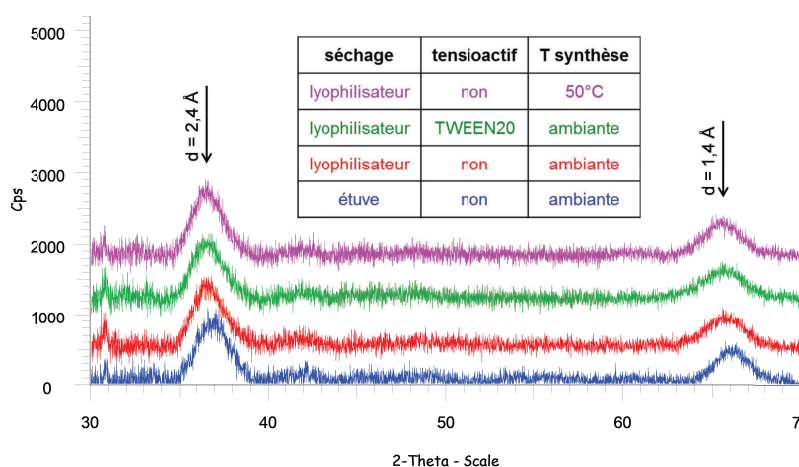


Figure IV.11 : diffractogrammes des différentes poudres de MnO₂ obtenues

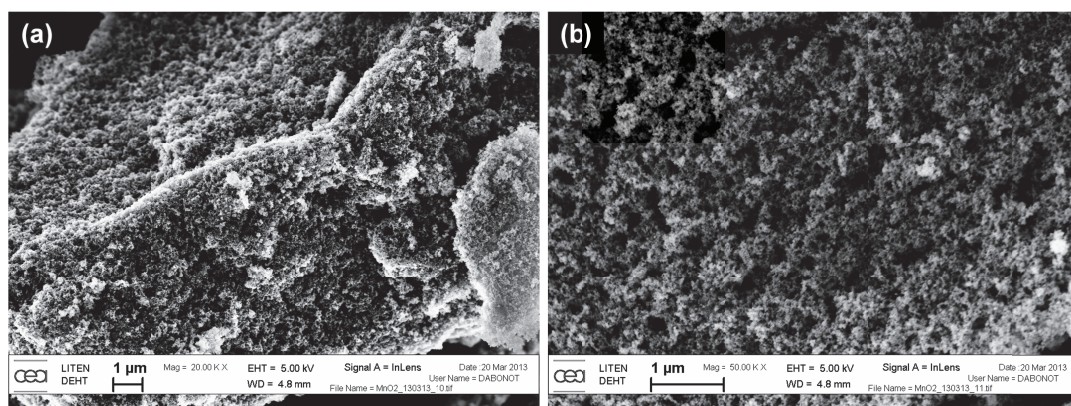


Figure IV.12 : images MEB du δ -MnO₂, grossissement (a) x20000 et (b) x50000

IV.2.6) Conclusions et perspectives sur la synthèse du δ -MnO₂

Les objectifs ici étaient de synthétiser des particules de δ -MnO₂ et de réaliser un premier affinage pour qu'elles puissent ensuite être utilisées lors du procédé d'auto-assemblage. Au regard des expériences menées, il semble pertinent de s'affranchir de l'étape de séchage et de réaliser l'auto-assemblage directement à la suite de la synthèse à partir du précipité rincé. D'autre part, il a été montré que l'ajout d'un tensioactif ou l'augmentation de la température de synthèse modifie la granulométrie du précipité. Ces pistes peuvent donc être approfondies en vue de l'optimisation de la taille des particules. On peut envisager des températures de synthèse supérieures à 50°C, en veillant à conserver la phase δ , ou encore de refroidir brusquement la dispersion après la montée exothermique pour essayer d'éviter l'agrégation des particules formées. L'utilisation d'un tensioactif ionique ou d'un polymère hydrosoluble permettant de générer une forte répulsion électrostatique entre particules (et probablement aussi de réguler la taille de celles-ci en cours de croissance) devra être menée à partir de mesures du potentiel zêta de la suspension de particules, afin de choisir au mieux cet additif pour une interaction particules-solvant optimale.

IV.3)Création de microstructures composites par auto-assemblage

Ces travaux ont été menés en partenariat avec le Laboratoire des Procédés et Composants pour l'Energie du CEA Grenoble. Ils s'inspirent du brevet de Pascal Tiquet (14), qui décrit la préparation de nanostructures composites. Dans notre contexte, le but est de créer un agglomérat de particules de MnO_2 autour d'un réseau de nanotubes ou de fibres de carbone. L'intérêt est d'obtenir une grande surface spécifique de matière active directement reliée à un réseau conducteur électronique percolé assurant une bonne connectivité de la matière active, l'oxyde de manganèse étant intrinsèquement peu conducteur.

Pour la création du réseau conducteur électronique, deux matériaux ont été testés : les nanotubes de carbone multi-parois ou les fibres de carbone VGCF (Vapor Grown Carbon Fibers), dont quelques caractéristiques sont données dans le tableau IV.2.

	Nanotubes de carbone	Fibres de carbone
Fournisseur	Arkema	Showa Denko
Diamètre (nm)	≈ 10	≈ 150
Longueur (μm)	1 à 10	10 à 20
Conductivité thermique (W/m/K)	3000	1200
Conductivité électronique (S/m)	10^5 à 10^7	10^6
Densité réelle (g/cm^3)	2,6	2,0

Tableau IV.2 : caractéristiques des nanotubes et des fibres de carbone (données fournisseurs)

Le procédé fait intervenir une dispersion (par ultrasonication) des nanotubes ou des fibres de carbone dans de l'eau distillée. Le dioxyde de manganèse synthétisé au préalable est maintenu en suspension dans de l'eau distillée par agitation magnétique. Les deux solutions sont ensuite mélangées dans un bécher, un agent polymère dispersant (polysaccharides) est ajouté et la solution est homogénéisée grâce à un Ultra Turrax. Cette suspension est versée goutte à goutte dans de l'azote liquide et les agglomérats formés sont lyophilisés. La lyophilisation sous vide (0,05 mbar) permet de sécher le produit en sublimant la glace qui était présente dans les agglomérats. Le produit obtenu a la texture de billes de polystyrène (Figure IV.13). Une étape de carbonisation est ensuite réalisée pour éliminer le polymère restant dans la structure.



Figure IV.13 : produit obtenu après lyophilisation

IV.3.1) Utilisation de nanotubes de carbone

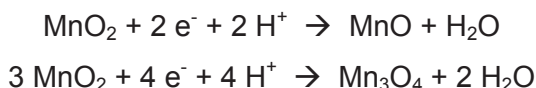
L'auto-assemblage est en premier lieu réalisé en utilisant des nanotubes de carbone, qui présentent l'avantage de posséder une très bonne conductivité électronique, jusqu'à 10^7 S/m. Le δ -MnO₂ utilisé a été synthétisé à température ambiante, séché à l'étuve et broyé à la main. Ces conditions de synthèse du δ -MnO₂ ne sont pas optimales, mais elles ont permis de réaliser un premier auto-assemblage et d'identifier les points problématiques, en particulier la transformation du MnO₂ lors de l'étape de carbonisation.

IV.3.1.1) Influence des conditions de carbonisation

Autour de 550°C, le MnO₂ se décompose en Mn₂O₃. Au-delà de 400°C, la structure cristallographique est modifiée : le δ -MnO₂ se transforme en α -MnO₂ et sa capacité est divisée par trois (15). En effet la phase α possède un degré de cristallinité plus élevé qui lui confère probablement une meilleure conductivité mais mène à une perte de surface spécifique (16). Les carbonisations ont donc été réalisées à 300°C et différentes atmosphères ont été testées. Les creusets utilisés sont en alumine.

IV.3.1.1.a) Carbonisation sous argon hydrogéné et sous argon

Les premières carbonisations sont réalisées dans un four tubulaire (Carbolite), sous balayage d'argon hydrogéné. La rampe de température est fixée à 200°C/h puis la température est maintenue à 300°C pendant 1 h. Le produit obtenu est broyé dans un mortier, puis la poudre est analysée par diffraction des rayons X (Figure IV.14, en rouge). Après carbonisation l'auto-assemblage ne comporte plus de δ -MnO₂. Ce dernier a été réduit en oxyde de manganèse(II) MnO (identifié en bleu sur la figure IV.14) et en hausmannite Mn₃O₄ (identifié en orange sur la figure IV.14) selon les demi-équations :



L'atmosphère réductrice d'argon hydrogéné n'est donc pas adaptée à la carbonisation de l'auto-assemblage de δ -MnO₂.

L'expérience a été répétée dans le même four tubulaire mais sous atmosphère inerte d'argon. Cependant le diffractogramme du produit obtenu (Figure IV.14, en vert) montre que le δ -MnO₂ est encore réduit en MnO et Mn₃O₄.

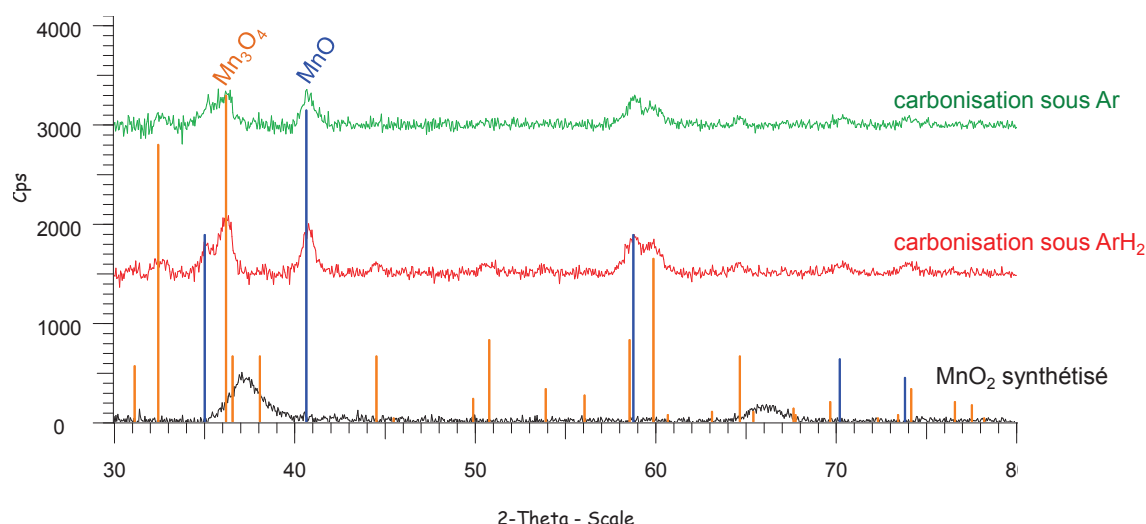


Figure IV.14 : diffractogrammes du MnO_2 synthétisé (en noir) et des auto-assemblages carbonisés sous argon hydrogéné (en rouge) ou sous argon pur (en vert)

IV.3.1.1.b) Carbonisation sous air

Les atmosphères d'argon et d'argon hydrogéné engendrent la réduction du MnO_2 , une carbonisation sous air (atmosphère oxydante) a donc été réalisée dans un four à moufle (Carbolite CWF1200). La rampe de température est fixée à $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$, soit environ $200^\circ\text{C}/\text{h}$, puis la température est maintenue à 300°C pendant 1 h. Le produit obtenu est broyé dans un mortier et analysé par diffraction des rayons X (Figure IV.15).

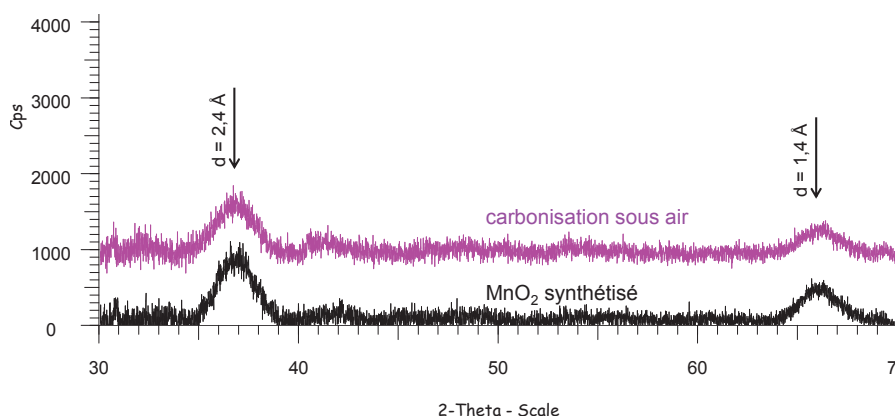


Figure IV.15 : diffractogrammes du MnO_2 synthétisé (en noir) et de l'auto-assemblage carbonisé sous air (en rose)

Le diffractogramme montre que la phase δ est conservée lors d'une carbonisation sous air. Plusieurs carbonisations ont alors été réalisées en faisant varier la durée du palier à 300°C , de 30 minutes à 5 heures afin de voir si un palier de température plus long est préjudiciable, ainsi que pour suivre la perte de masse du produit.

On constate que la durée du palier n'a pas d'influence sur la structure cristallographique du MnO_2 : la phase δ est conservée même après un palier de 5h à 300°C (Figure IV.16).

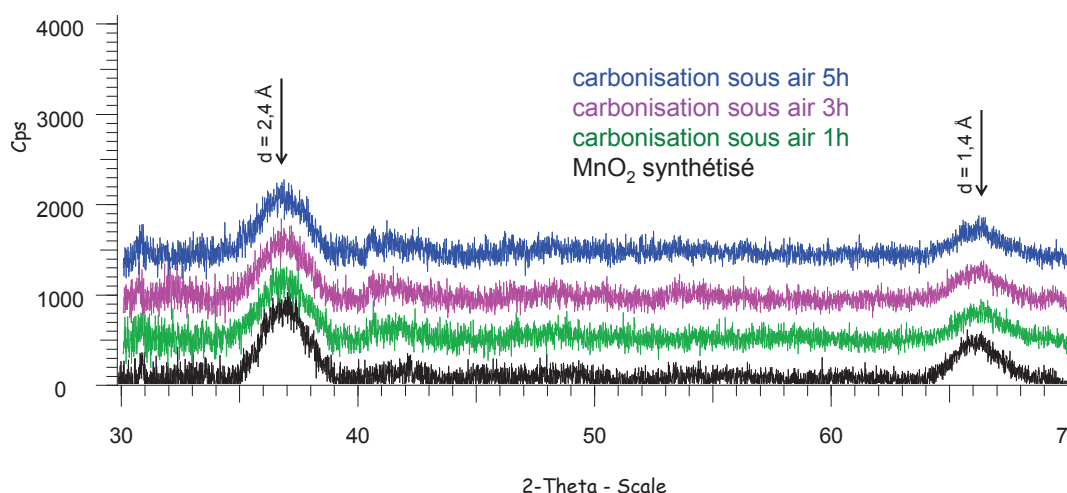


Figure IV.16 : diffractogrammes du MnO_2 synthétisé (en noir) et de l'auto-assemblage carbonisé sous air à 300°C pendant 1h (en vert), 3h (en rose), 5h (en bleu)

Les échantillons sont pesés avant et après carbonisation et la perte de masse est tracée en fonction de la durée du palier. (Figure IV.17).

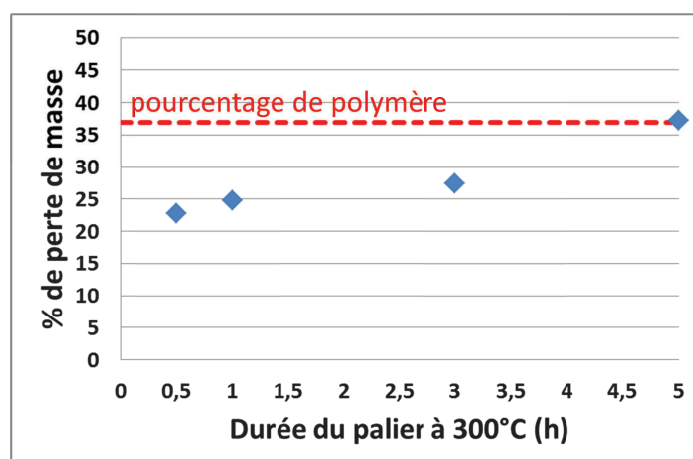


Figure IV.17 : variation du pourcentage de perte de masse en fonction de la durée du palier de carbonisation à 300°C

D'après ces résultats, il semble qu'un palier de 5 h à 300°C élimine la totalité du polymère, ce qui n'est a priori pas possible car sa carbonisation crée des résidus carbonés. Une partie de la perte de masse (quelques %) est probablement due à l'élimination de l'eau initialement présente dans le produit. Une analyse thermogravimétrique réalisée dans les mêmes conditions de chauffe que la carbonisation (rampe à $200^\circ\text{C}/\text{h}$ puis palier à 300°C , sous air) pourrait permettre de déterminer ce pourcentage d'eau et d'en déduire la perte de masse due uniquement à l'élimination du polymère.

IV.3.1.2) Morphologie de l'auto-assemblage

Le but de l'auto-assemblage est de créer un matériau structuré, il est donc primordial de contrôler la morphologie obtenue. L'auto-assemblage carbonisé 3 h à 300°C a été observé au MEB, les micrographies sont présentées sur la figure IV.18.

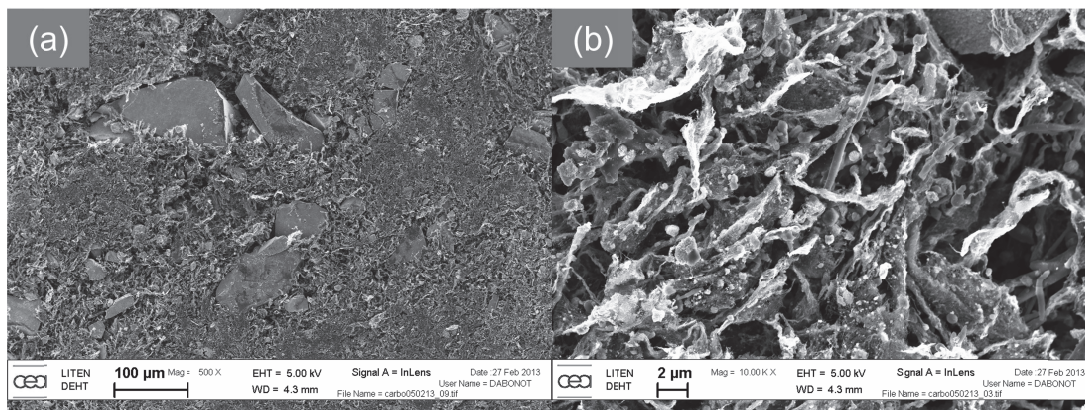


Figure IV.18 : images MEB de l'auto-assemblage MnO_2 /nanotubes de carbone, grossissements (a) x500 et (b) x10000

A faible grossissement (Figure IV.18(a)), on note la présence de blocs de MnO_2 de plusieurs dizaines de microns, puisque l'oxyde utilisé pour cet auto-assemblage a été séché à l'étuve et broyé à la main. A plus fort grossissement (Figure IV.18(b)) on constate qu'il n'y a pas de cohésion entre les nanotubes de carbone et le MnO_2 : l'auto-assemblage crée un mélange des deux composants, mais pas de microstructure composite. Les nanotubes ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres seulement, la différence de taille avec les particules de MnO_2 est donc importante (Figure IV.19) et l'oxyde peut difficilement s'organiser autour des nanotubes. De plus les nanotubes de carbone se dispersent difficilement, ils restent enchevêtrés et forment des pelotes : la granulométrie montre d'ailleurs une distribution de taille autour de 30 μm (Figure IV.19, en bleu), alors que la longueur des nanotubes est généralement de quelques microns.

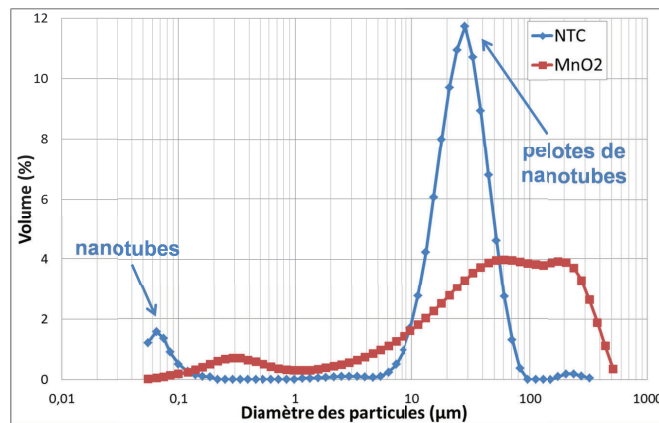


Figure IV.19 : distribution en volume de la taille de particules des nanotubes de carbone (en bleu) et du MnO_2 (en rouge) utilisés pour l'auto-assemblage

En conclusion, les nanotubes de carbone se dispersent mal dans l'eau et forment des pelotes, ce qui diminue la faculté de percolation électrique du matériau. L'auto-assemblage qui fait intervenir ces pelotes de nanotubes et le MnO_2 synthétisé n'a pas permis de créer un mélange intime et le contact entre les deux composants n'est pas maximisé. Le but visé est donc d'utiliser un matériau percolant électronique dont la taille corresponde à celle du MnO_2 synthétisé à 50°C , qui a été précédemment déterminé comme ayant la granulométrie la plus intéressante.

IV.3.2) Utilisation de fibres de carbone

Des fibres de carbone VGCF (Vapor Grown Carbon Fibers, Showa Denko) ont été utilisées à la place des nanotubes. Il s'avère que leur granulométrie correspond à celle du MnO_2 (Figure IV.20) qui a été synthétisé à 50°C , filtré, lavé et remis en suspension dans l'eau distillée.

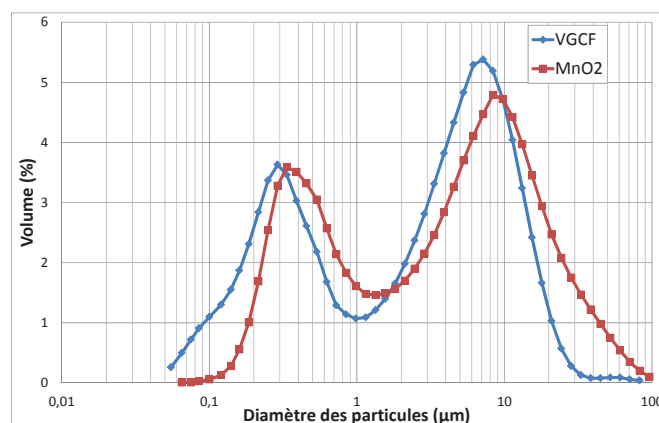


Figure IV.20 : distribution en volume de la taille de particules des fibres de carbone (en bleu) et du MnO_2 (en rouge) utilisés pour l'auto-assemblage

L'auto-assemblage est réalisé comme précédemment à partir de dispersions aqueuses de MnO_2 et de percolant électronique, mais il s'agit cette fois de VGCF. Après congélation, lyophilisation et carbonisation (palier de 5 h à 300°C), le produit obtenu est observé au MEB

(Figure IV.21). A faible grossissement tout d'abord (Figure IV.21(a)) on constate que le produit est homogène. A plus fort grossissement on observe cette fois l'apparition de microstructures composites, mêlant du MnO_2 et des fibres de carbone (Figure IV.21(b)).

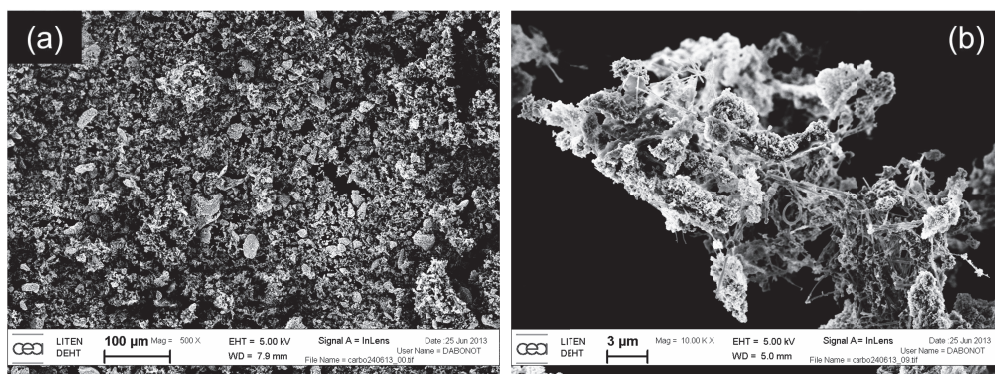


Figure IV.21 : images MEB de l'auto-assemblage MnO_2 /fibres de carbone, grossissements (a) x500 et (b) x10000

En synthétisant l'oxyde à 50°C et en éliminant l'étape de séchage, on a évité la formation de blocs de MnO_2 . De plus, contrairement aux nanotubes précédemment utilisés, les fibres de carbone ne restent pas en pelotes mais sont dispersées. On peut donc observer au sein de l'auto-assemblage réalisé des branches de fibres de carbone sur lesquelles s'agglomèrent des particules d'oxyde (Figure IV.21(b)).

Cependant le diffractogramme du produit obtenu montre qu'une partie du $\delta\text{-MnO}_2$ a été réduit en Mn_3O_4 (Figure IV.22).

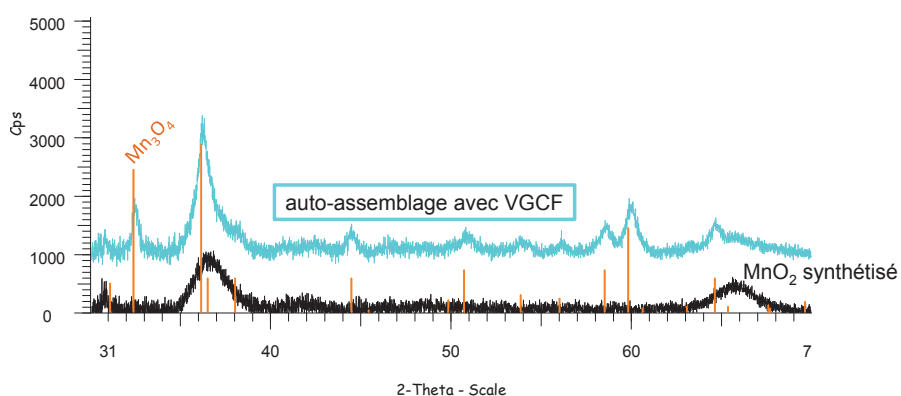


Figure IV.22 : diffractogrammes du MnO_2 synthétisé (en noir) et de l'auto-assemblage avec VGCF (en bleu)

Les conditions de l'auto-assemblage n'ayant pas été modifiées par rapport aux synthèses précédentes, l'hypothèse émise est que le MnO_2 a pu être réduit en réagissant avec des fonctions de surface (groupes carboxyles par exemple) des fibres de carbone, qui elles ont dû être oxydées.

Pour vérifier cette hypothèse, un auto-assemblage a été réalisé en pré-traitant les fibres de carbone dans une solution de KMnO_4 dans le but d'oxyder les éventuelles fonctions de surface des fibres et d'éviter leur réaction avec le $\delta\text{-MnO}_2$. Pour cela, les VGCF sont dispersées quelques minutes dans une solution aqueuse de KMnO_4 de concentration 0,22 M, puis récupérées par filtration sous vide et lavées à l'eau distillée. Elles sont ensuite utilisées pour l'auto-assemblage, après dispersion par ultrasonication, comme précédemment. Le diffractogramme du produit obtenu montre cette fois la conservation de la phase δ du MnO_2 (Figure IV.23). Le pic situé à $2\Theta=26^\circ$ correspond aux fibres de carbone VGCF (pic (002) du graphite).

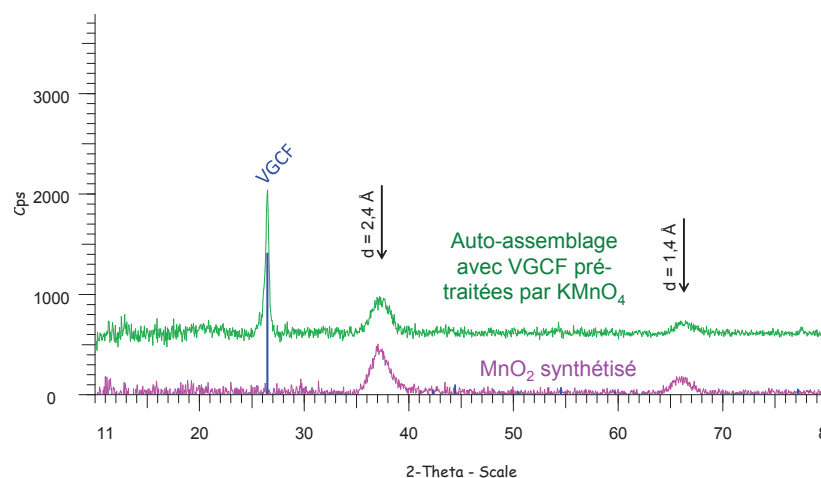


Figure IV.23 : diffractogrammes du MnO_2 synthétisé (en rose) et de l'auto-assemblage avec VGCF pré-traitées par KMnO_4 (en vert)

Au final, plusieurs points clés ont été identifiés en vue de l'optimisation de l'auto-assemblage :

- Synthétiser le $\delta\text{-MnO}_2$ à au moins 50°C et l'utiliser directement pour l'auto-assemblage afin de s'affranchir du séchage, synonyme d'agglomération des particules.
- Utiliser des fibres de carbone, dont la taille est adaptée à celle de l'oxyde synthétisé comme expliqué précédemment, et pré-oxyder les fonctions de surface présentes afin d'éviter la réduction du MnO_2 lors du mélange des deux dispersions.
- Réaliser la carbonisation à 300°C et sous air, pour conserver le MnO_2 dans sa phase δ .

Le dernier auto-assemblage réalisé et qui rassemble ces conditions a été testé en système complet.

IV.4)Électrodes et tests

Pour réaliser les tests, c'est l'auto-assemblage fabriqué avec du MnO_2 synthétisé à 50°C et des VGCF pré-traitées par KMnO_4 qui est utilisé. Sa composition (Tableau IV.3) a été estimée à partir de la quantité théorique de MnO_2 formée lors de la synthèse et de la perte de masse mesurée après traitement thermique et attribuée à la carbonisation du polymère dispersant (on suppose les masses de MnO_2 et de VGCF identiques avant et après passage au four).

	Composition (% massique)
MnO_2	62,5
VGCF	17,3
Polymère résiduel	20,2

Tableau IV.3 : composition estimée de l'auto-assemblage testé

Le composite MnO_2 +VGCF réalisé contient déjà environ 17% de fibres de carbone, on ne rajoute donc pas de noir de carbone conducteur lors de la formulation des électrodes. L'électrode composite est testée face à une électrode de carbone activé en configuration pile-bouton.

IV.4.1)Réalisation des électrodes

L'intérêt des électrodes de MnO_2 est leur utilisation en électrolyte aqueux, ce qui proscriit l'emploi de collecteurs de courant en aluminium. En effet, le diagramme potentiel-pH de l'aluminium montre que la zone de stabilité de la couche de passivation Al_2O_3 en solution aqueuse est réduite : 1,2 V sur à peine 5 unités de pH (Figure IV.24 (18)).

Le collecteur de courant utilisé est donc une feuille d'acier inoxydable 304 d'épaisseur $25\ \mu\text{m}$ (Zapp). Cette solution permet de tester les matériaux dans des électrolytes aqueux, cependant l'utilisation d'acier inoxydable semble exclue pour la fabrication de supercondensateurs commerciaux. En effet il a une densité (8,02) trois fois supérieure à celle de l'aluminium (2,7), ce qui va très fortement diminuer les densités massiques d'énergie et de puissance des systèmes.

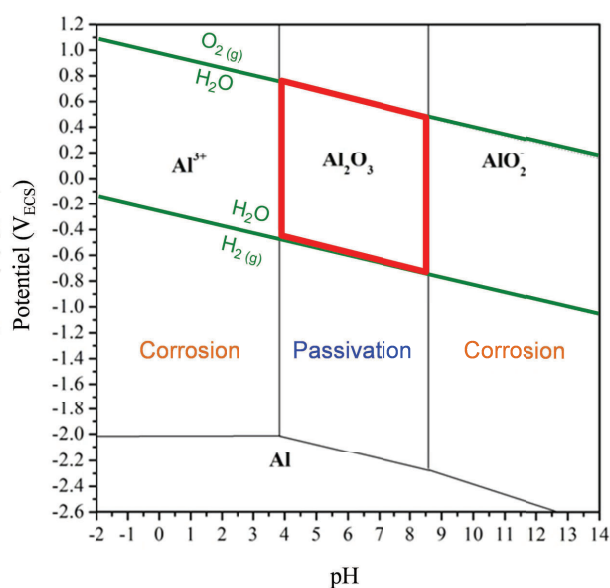


Figure IV.24 : diagramme de Pourbaix E-pH pour l'aluminium pur à 25°C en solution aqueuse, les lignes vertes délimitent la stabilité de l'eau et la zone encadrée en rouge la stabilité de la couche de passivation dans l'eau, d'après la référence (18)

IV.4.1.1) Enduction en voie organique

Une enduction en voie aqueuse n'est pas envisageable : les électrodes obtenues ne seraient pas stables puisque le solvant de l'électrolyte est également l'eau. La formulation réalisée est donc organique, elle comporte 90% de composite, 10% de PVDF et de la 1-méthyl-2-pyrrolidinone en tant que solvant. L'encre obtenue a été enduite sur une feuille d'acier inoxydable préalablement nettoyée à l'éthanol et à l'acétone. Cependant après séchage pendant une nuit à l'étuve, l'adhérence de l'enduction sur le collecteur est très mauvaise (Figure IV.25).

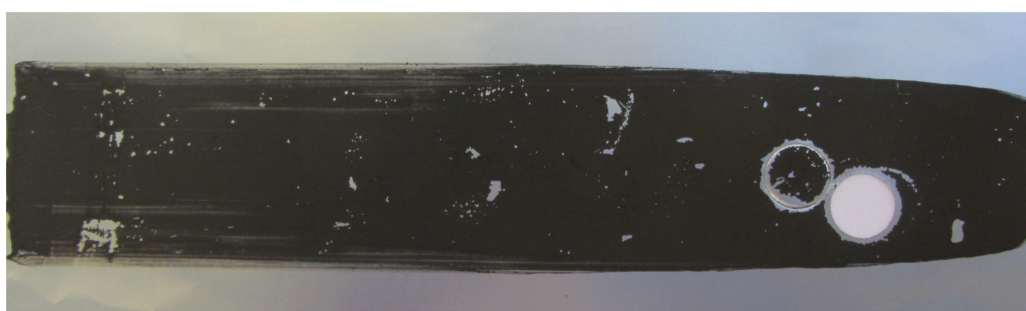


Figure IV.25 : enduction organique du composite MnO_2 +VGCF sur une feuille d'acier inoxydable

IV.4.1.2) Electrode autosupportée

Un autre protocole a rapidement été envisagé et une électrode autosupportée a été préparée à partir de 90% de composite et de 10% de PTFE dans de l'éthanol. Le mélange est placé sous agitation magnétique et chauffé. Après évaporation de l'éthanol la pâte obtenue est malaxée puis étalée (1 à 2 mm d'épaisseur) et séchée une nuit à l'étuve. Un morceau est ensuite prélevé pour être étalé à l'épaisseur souhaitée. Une disque de 14 mm de diamètre est découpé et pressé sur une pastille d'acier inoxydable du même diamètre. Pour créer des reliefs et favoriser l'adhérence, l'acier inoxydable est au préalable poncé (papier SiC #4000) puis rincé à l'eau distillée et à l'acétone (Figure IV.26).

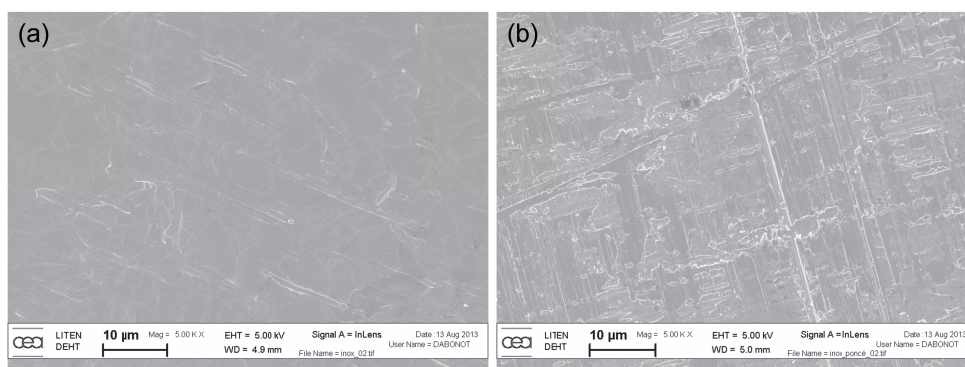


Figure IV.26 : images MEB à grossissement x5000 de l'acier inoxydable (a) avant et (b) après ponçage

Des électrodes autosupportées de carbone activé (85% carbone activé, 10% noir d'acétylène, 5% PTFE) ont été préparées selon un protocole identique et pressées sur l'acier inoxydable pré-traité.

IV.4.2) Tests électrochimiques

L'électrolyte utilisé est une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 à 0,1 M. C'est le même électrolyte que celui utilisé par Ragupathy et al. (15) afin de pouvoir comparer la capacité du MnO_2 obtenue par ces auteurs avec celle de notre matériau. Le polypropylène étant imperméable à l'eau, un séparateur à base de polyoléfines (Viledon, Freudenberg) remplace le PDA 20 qui était utilisé dans le chapitre précédent avec les électrolytes organiques. L'emploi d'un électrolyte aqueux ne nécessite pas d'assembler les systèmes sous atmosphère inerte.

IV.4.2.1) Etude préliminaire du carbone activé dans Na_2SO_4 0,1M

Un système symétrique carbone activé / carbone activé a été réalisé afin de déterminer la capacité de ce matériau dans l'électrolyte choisi. Des voltampérométries cycliques ont été réalisées entre 0 et 1,2 V à une vitesse de balayage de 2 mV/s (Figure IV.27).

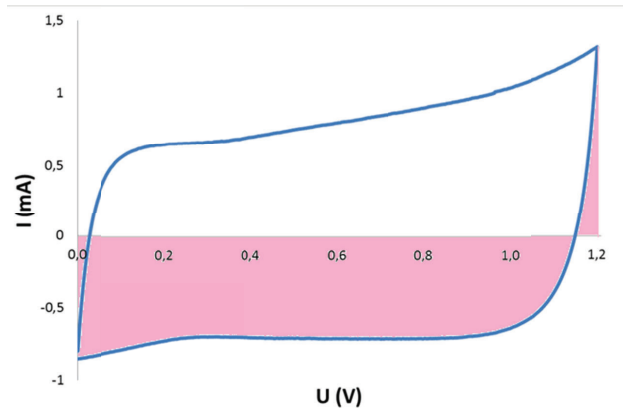


Figure IV.27 : voltampérogramme d'un système CA/CA dans Na_2SO_4 0,1M à 2 mV/s

On retrouve l'allure rectangulaire qui correspond à un comportement capacitif. A partir de la somme algébrique des aires sous cette courbe (Figure IV.27, en rose) divisée par la vitesse de balayage et par la tension, on détermine la capacité du système :

$$C_{\text{système}} = \frac{A}{v_b U} \approx 0,32 \text{ F}$$

Or

$$\frac{1}{C_{\text{système}}} = \frac{1}{C_{\text{positive}}} + \frac{1}{C_{\text{négative}}}$$

Donc

$$C_{\text{système}} = \frac{m_{\text{positive}} m_{\text{négative}}}{m_{\text{positive}} + m_{\text{négative}}} C_{\text{CA}}$$

Avec c_{CA} la capacité massique (F/g) du carbone activé dans Na_2SO_4 0,1 M qui est alors estimée à environ 73 F/g.

IV.4.2.2) Détermination de la capacité du composite

Un système asymétrique MnO_2 +VGCF / carbone activé a été testé en voltampérométrie cyclique, également entre 0 et 1,2 V et à 2 mV/s (Figure IV.28).

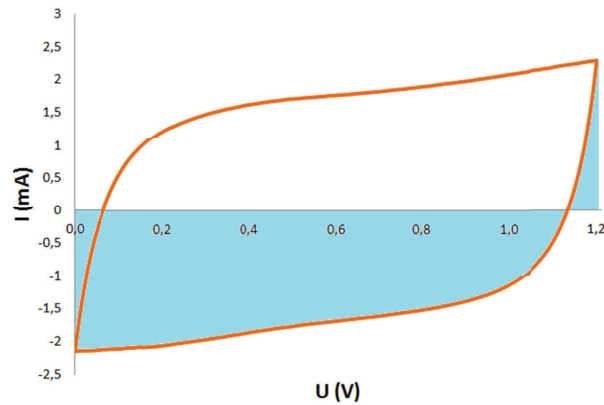


Figure IV.28 : voltampérogramme (cycle n°5) d'un système $\text{MnO}_2 + \text{VGCF}/\text{CA}$ dans Na_2SO_4 0,1M à 2 mV/s

L'utilisation d'une électrode positive pseudo-capacitive modifie assez peu le voltampérogramme, qui conserve une allure rectangulaire.

Le système possède une capacité de 0,75 F, déterminée à partir de l'aire (algébrique) représentée en bleu sur la figure IV.28. On peut alors écrire :

$$\frac{1}{C_{\text{système}}} = \frac{1}{C_{\text{positive}}} + \frac{1}{C_{\text{négative}}} = \frac{1}{c_{\text{composite}} m_{\text{composite}}} + \frac{1}{c_{\text{CA}} m_{\text{CA}}}$$

Avec $c_{\text{composite}}$ la capacité massique (F/g) du composite dans Na_2SO_4 0,1 M qui est alors estimée à environ 106 F/g. Et si en première approximation on considère que la capacité est uniquement due au $\delta\text{-MnO}_2$ présent dans l'électrode, alors on détermine pour ce dernier une capacité massique de 170 F/g. Cette valeur est en accord avec les résultats de Ragupathy et al. (Figure IV.29 (19)).

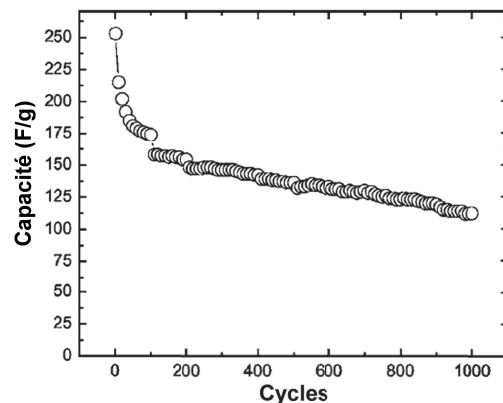


Figure IV.29 : évolution de la capacité du MnO_2 , d'après la référence (19)

Des améliorations peuvent être apportées au procédé de synthèse par auto-assemblage afin de minimiser le pourcentage de polymère résiduel pour optimiser la capacité massique du composite.

IV.4.2.3) Comparaison des fenêtres de potentiel

Les systèmes symétriques carbone activé / carbone activé présentent une stabilité des électrolytes aqueux limitée généralement à 1,2 V (Figure IV.30, en bleu). Le système asymétrique $\text{MnO}_2 + \text{VGCF}$ / carbone activé a été testé en voltampérométrie cyclique à 2 mV/s à partir de 0 V et jusqu'à des bornes supérieures croissantes, de 1,2 à 1,8 V (Figure IV.30, en orange).

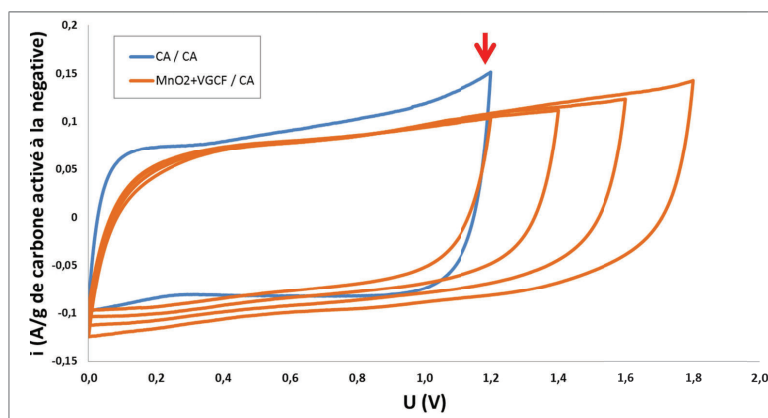


Figure IV.30 : voltampérogrammes à 2 mV/s dans Na_2SO_4 0,1M d'un système CA/CA (en bleu) et d'un système $\text{MnO}_2 + \text{VGCF}/\text{CA}$ (en orange)

Afin de pouvoir comparer les deux systèmes, les courbes ont été tracées en considérant une densité de courant rapportée à la masse de matière active de l'électrode négative (il s'agit de carbone activé dans les deux cas).

On constate que le système asymétrique permet d'obtenir une fenêtre de stabilité de l'électrolyte aqueux étendue. Jusqu'à 1,6 V l'évolution du courant est linéaire et la forme des voltampérogrammes ne semble indiquer aucune dégradation de l'électrolyte. Même avec une borne de cyclage supérieure fixée à 1,8 V, la densité de courant n'atteint pas celle du système symétrique cyclé jusqu'à 1,2 V.

Pour chaque fenêtre de potentiel, 5 cycles de voltampérométrie ont été réalisés à 2 et 10 mV/s et la capacité du système est déterminée (Figure IV.31). Lorsque la borne supérieure de potentiel est fixée à 1,8 V et que la vitesse de balayage est de 2 mV/s on constate une variation plus importante de la capacité (Figure IV.31, pointillés roses) qui témoigne probablement d'une dégradation de l'électrolyte. Cet effet n'est pas visible à 10 mV/s car l'électrode reste moins longtemps à un potentiel élevé, la dégradation est donc moindre. Par la suite le système sera cyclé jusqu'à 1,6 V afin de limiter ces réactions parasites de décomposition.

Comme pour les systèmes hybrides carbone activé / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la création d'un système utilisant deux matériaux d'électrodes différents a permis d'atteindre une borne supérieure de fonctionnement plus importante que celle du système symétrique.

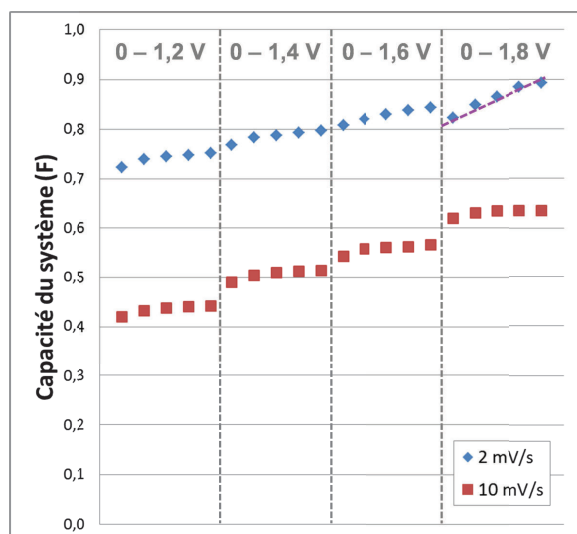


Figure IV.31 : capacité du système à 2 et 10 mV/s pour différentes bornes supérieures de cyclage

IV.4.2.4) Stabilité en cyclage galvanostatique

Le système asymétrique $\text{MnO}_2 + \text{VGCF}$ / carbone activé a subi un cyclage galvanostatique (2,5 mA). La borne supérieure a été fixée à 1,6 V car à ce potentiel on ne dégrade a priori pas l'électrolyte. L'allure des courbes est quasi-triangulaire (Figure IV.32, en bleu). Le tracé d'une droite (Figure IV.32, en vert) permet toutefois de constater l'écart au comportement purement capacitif dû à la pseudo-capacité du MnO_2 .

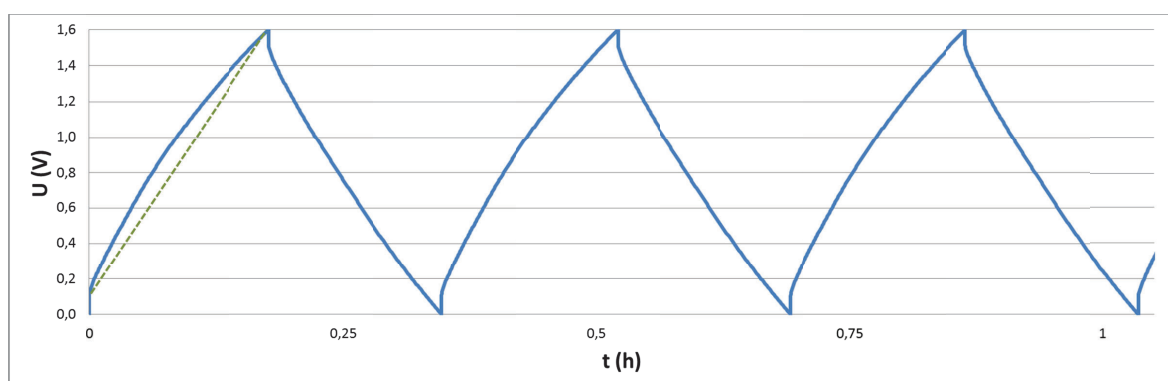


Figure IV.32 : courbes de cyclage galvanostatique (2,5 mA) du système $\text{MnO}_2 + \text{VGCF} / \text{CA}$

Dans ces conditions, 600 cycles ont été effectués. La charge Q (mAh) du système est calculée en multipliant la valeur du courant par la durée des décharges et son évolution au cours du cyclage est représentée sur la figure IV.33.

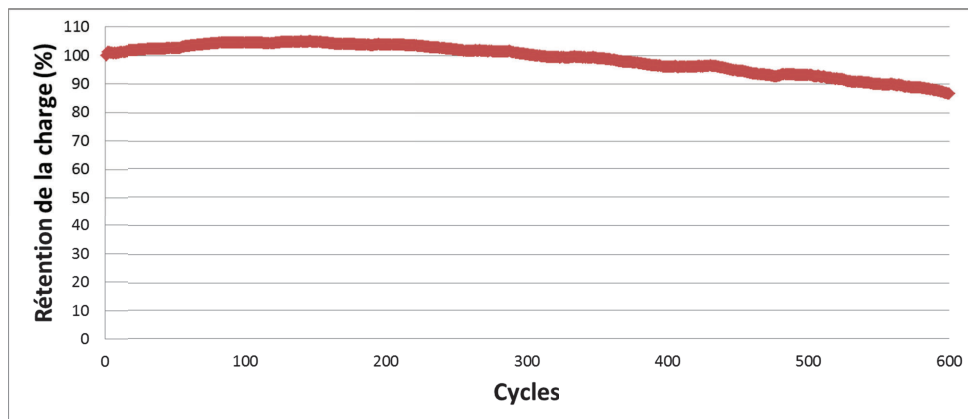


Figure IV.33 : rétention de la charge au cours du cyclage galvanostatique (2,5 mA) du système MnO_2 +VGCF/CA

La courbe de rétention de charge dépasse les 100% : il est possible que le système ait subi des variations de température, le cyclage ayant été réalisé dans une salle non climatisée. Après 600 cycles (régime 6C environ), la perte est de 13%.

IV.5) Conclusion et perspectives

Concernant la granulométrie du MnO_2 , l'influence de la température de synthèse a été constatée, des températures supérieures à 50°C peuvent être testées afin de voir s'il est possible de diminuer encore la taille moyenne de particules de l'oxyde. L'emploi de tensioactifs a également été suggéré.

Pour la réalisation du composite, une voie de synthèse originale a été explorée : l'auto-assemblage permet la création d'une microstructure et pas seulement d'un simple mélange MnO_2/VGCF . De cette façon le matériau présente une capacité intéressante et l'on a pallié la faible conductivité du MnO_2 grâce au réseau percolant électronique.

Il est possible de faire varier les proportions MnO_2/VGCF pour essayer d'optimiser la surface de contact entre les deux matériaux. Dans l'idéal, il faudrait que toutes les particules de MnO_2 soient en contact avec des fibres de carbone, et que la surface de fibres de carbone « nues » soit la plus faible possible.

Il serait également intéressant de modifier la quantité de polymère dispersant et la durée du palier de carbonisation dans le but de minimiser la quantité de polymère résiduel.

Enfin, la fabrication des électrodes est à perfectionner pour essayer de diminuer leur résistivité et d'améliorer leur tenue en cyclage. De plus, l'utilisation d'électrodes autosupportées pressées sur des collecteurs en inox n'est pas viable à grande échelle : l'enduction serait davantage adaptée.

Ces résultats sont encourageants, toutefois davantage de tests électrochimiques (décharges à puissance constante, cyclage à plus fort régime et sur un plus grand nombre de cycles, etc.) seront nécessaires pour valider l'utilisation de ce type d'électrode dans des supercondensateurs asymétriques.

IV.6)Bibliographie

1. **Lee, H Y, Manivannan, V et Goodenough, J B.** 1999, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, Vol. 2 (11-13), pp. 565-577.
2. **Raymundo-Piñero, E, et al.** 2005, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152 (1), pp. A229-A235.
3. **Subramanian, V, Zhu, H et Wei, B.** 2006, Electrochemistry Communications, Vol. 8, pp. 827-832.
4. **Huang, X, Pan, C et Huang, X.** 2007, Materials Letters, Vol. 61, pp. 934-936.
5. **Fan, Z, et al.** 2008, Diamond & Related Materials, Vol. 17, pp. 1943-1948.
6. **Choi, B, et al.** 2011, Electrochimica Acta, Vol. 56, pp. 6696-6701.
7. **Yan, J, et al.** 2009, Journal of Power Sources, Vol. 194, pp. 1202-1207.
8. **Fan, Z, et al.** 2011, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 659, pp. 191-195.
9. **Wu, M-S, Guo, Z-S et Jow, J-J.** 2010, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114 (49), pp. 21861-21867.
10. **Kang, Y J, et al.** 2010, Synthetic Metals, Vol. 160, pp. 2510-2514.
11. **Yu, G, et al.** 2013, Nano Energy, Vol. 2, pp. 213-234.
12. **Julien, C et Massot, M.** *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage.* 2002. p. 235.
13. **Wang, G, Zhang, L et Zhang, J.** 2012, Chemical Society Reviews, Vol. 41, pp. 797-828.
14. **Tiquet, P.** *FR2934600* 2008.
15. **Ragupathy, P, et al.** 2009, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113 (15), pp. 6303-6309.
16. **Chukhrov, F V, et al.** 1980, International Geology Review, Vol. 22 (1), p. 58.
17. **Larpent, C.** 1995, Techniques de l'Ingénieur. K342.
18. **Sukiman, N L, et al.** *Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications.* [éd.] Z Ahmad. 2012. pp. 47-97.
19. **Ragupathy, P, Vasan, H N et Munichandraiah, N.** 2008, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155 (1), pp. A34-A40.

Chapitre V : Etude exploratoire d'électrodes en diamant

V.1)Etat de l'art

Les films de diamant synthétiques lourdement dopés au bore font l'objet depuis deux décennies d'une activité de recherche croissante dans le domaine de l'électrochimie, et plus particulièrement de l'électroanalyse (1). Cet engouement tient aux caractéristiques intrinsèques originales de ce matériau incluant, pour les plus pertinentes, une très large fenêtre d'électroinactivité dans l'eau, une très grande résistance à la corrosion en milieu fortement agressif, de très faibles courants de fond et enfin des propriétés anti-adhésives (2). Toutefois, ces qualités exceptionnelles sont contrebalancées par une instabilité avérée des fonctions de surface dont peut découler un écroulement de la vitesse de transfert de charge, délétère pour la sensibilité des capteurs ampérométriques. De plus, ces propriétés électrochimiques dépendent grandement des conditions de synthèse des films (taux de carbone sp^2 inter cristallin, taux de dopage). Enfin, la synthèse de films présentant un arrangement tridimensionnel voire une morphologie micro-nanostructurée est peu développée. Du point de vue de l'électroanalyse, ces lacunes ont partiellement été levées par des travaux récents permettant d'amener les électrodes en diamant à des propriétés analytiques proches voire supérieures à celles de matériaux conventionnels de l'électrochimie tels que le platine (3). Corrélativement, les applications des films de diamant dans le domaine de l'énergie, nécessitant en règle générale l'utilisation d'électrodes nanostructurées, se sont peu développées (4). Pourtant, sa grande fenêtre de stabilité en milieu aqueux, proche de 3 V, et la possibilité de moduler sa chimie de surface, représentent des atouts majeurs pour le développement de condensateurs à double couche électrique fonctionnant en milieu aqueux (le choix de cet électrolyte permettant d'envisager des composants plus sûrs, contenant des molécules moins nocives et/ou réactives et de bénéficier de la grande constante diélectrique de l'eau). En fait, la capacité interfaciale limitée du diamant peut expliquer partiellement cet état de fait. En effet, il présente dans l'eau une capacité comprise entre $5 \mu F/cm^2$ (5) et $15 \mu F/cm^2$ (6). Une deuxième cause potentielle réside dans la difficulté à obtenir des interfaces nanostructurées permettant par développement de la surface d'échange d'exalter cette composante capacitive.

La première description d'un composant capacitif à base de diamant lourdement dopé au bore a été proposée par l'équipe de Fujishima au Japon (7) (8). Ces travaux tiraient parti d'une structuration nanométrique en nid d'abeille de l'interface diamant. Cette texturation est obtenue dans ce cas par voie soustractive via la gravure sous plasma oxygène du film de diamant au travers d'une membrane nanoporeuse d'alumine. Cette technique permet une maîtrise de la dimension des pores tant en diamètre (via la taille des pores de l'alumine) qu'en profondeur (via la durée d'exposition). Le matériau obtenu est très fortement oxydé en surface et donc parfaitement hydrophile (permettant le bon mouillage de la nanostructure).

Cette oxydation génère une polarisation de l'interface qui joue un rôle dans l'organisation de la structure de la double couche (9). L'une des limites de ce matériau d'électrode réside dans la conductivité électrique du diamant qui nécessite un compromis au niveau du choix de la taille des pores afin de ne pas générer une trop forte chute ohmique tout en ayant une surface développée maximale. Moyennant cette limitation, Honda et al. ont démontré un comportement capacitif intéressant avec une capacité d'un ordre de grandeur inférieur seulement à ceux de dispositifs à base de noir d'acétylène ou de carbone activé, mais avec une efficacité de décharge améliorée (10). Afin d'augmenter la charge disponible, Honda et al. ont alors modifié les électrodes de diamant en nid d'abeille via l'adjonction de nanotubes de carbone multiparois (11). Cette structure composite permet alors de multiplier la composante capacitive du diamant en nid d'abeille d'un facteur 250 environ (de 1,8 mC/cm² à 435 mC/cm²). Dans une autre configuration, les mêmes auteurs ont généré des capacités hybrides par électrodéposition de nanoparticules d'oxyde de ruthénium qui ont permis, via l'adjonction du système faradique lié au ruthénium, d'augmenter encore la capacitance interfaciale (12). Notons que ce couplage faradique-capacitif pourra être implémenté sur les structures présentées dans ce mémoire technique. Enfin Nebel et al. ont proposé la fabrication d'électrodes microstructurées par techniques soustractives faisant intervenir deux étapes, l'une de nanolithographie par des billes métalliques dispersées à la surface d'un film de diamant épais, l'autre de nanostructuration par gravure au travers de ce masque métallique (13). Notons toutefois les limites inhérentes à la voie soustractive mise en œuvre qui nécessite l'élaboration longue et coûteuse d'un film épais de diamant. D'autres travaux se sont concentrés sur la synthèse de films micro ou nanostructurés de diamant par recouvrement d'un matériau gabarit. Ainsi, l'équipe de Ferreira a proposé d'utiliser des fibres de carbone comme matériau support (14). Dans ce cas la fibre de carbone, outre son implication comme support structurel, joue le rôle de vecteur électronique, mais avec une structuration limitée à l'échelle du micron. Malgré ces avancées prometteuses, il est important de souligner la possible incompatibilité des procédés de dépôt du diamant avec les technologies en couche mince du fait des températures de dépôt mises en œuvre (proches de 800°C pour obtenir un diamant de bonne qualité). Pour contourner cette difficulté, une vision plus intégrée de ces structures composites a été développée par Braga et al. avec comme support des couches minces de titane nanostructuré (15) ou de silicium poreux (16), sans toutefois mentionner leur utilisation dans des supercondensateurs. Enfin, pour conclure sur les travaux mettant en œuvre le diamant pour le design de supercondensateurs, notons le travail de Watanabe et al.. Cette équipe propose l'utilisation d'une couche mince de diamant comportant une grande proportion de phase sp² (17). Dans ce contexte, les auteurs ont pu mesurer un comportement capacitif « géant » comparativement au carbone vitreux ou au diamant « lisse » (capacité 4 fois plus importante par rapport au carbone vitreux et 40 fois

plus par rapport à un film de diamant purement sp^3). Ces matériaux présentent toutefois une fenêtre d'électroinactivité fortement dégradée comparativement au diamant et équivalente au carbone vitreux, ce qui ne présente que peu d'intérêt par rapport à des matériaux conventionnels.

Dans ce contexte de recherche, nous nous sommes attachés, en collaboration avec les Dr. Kiran et Scorsone (LCD-LIST, CEA Saclay) à développer des supercondensateurs en diamant via deux techniques de fabrication différentes :

- une synthèse par voie soustractive mettant en œuvre la gravure profonde d'un film de diamant polycristallin épais,
- une élaboration par voie additive via l'utilisation d'un gabarit sacrificiel de polypyrrole.

Afin de comprendre le comportement de ces matériaux, ils seront systématiquement comparés aux résultats obtenus pour des films de diamant plans utilisés ici comme référence.

V.2) Synthèse du diamant

Les diamants naturels sont formés à des températures et des pressions très élevées : plus de 1100°C et environ 5 GPa. Cependant, des films minces de diamant synthétique polycristallins peuvent être obtenus par des techniques CVD (Chemical Vapor Deposition). Le procédé MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) a été utilisé pour ces synthèses réalisées en collaboration avec Emmanuel Sorsone et Raphael Kiran au Laboratoire Capteurs Diamant du CEA Saclay (DRT-LIST). Plus précisément, les films synthétisés sont des couches nanocristallines lourdement dopées au bore ($[B] > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

Cette partie présente le protocole de synthèse utilisé ainsi qu'une optimisation des conditions de croissance menée afin d'obtenir des films de diamant plans d'épaisseur uniforme. Des échantillons avec des architectures tridimensionnelles ont également été fabriqués dans le but de développer la surface spécifique du matériau et d'améliorer sa capacité surfacique (F/cm^2 d'électrode).

V.2.1) Principe

Pour ce travail les films de diamant synthétisés, qu'ils soient plans ou nanostructurés, ont été déposés par MPCVD sur des « wafers » de silicium (p-Si (100) de 2 pouces soit 5,08 cm de diamètre) fortement dopés ($R < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$) utilisés ici en tant que substrats mais aussi comme collecteurs de courant. La méthodologie de synthèse utilisée dans ce travail requiert deux étapes fondamentales : (i) la nucléation et (ii) la croissance du film.

Plusieurs méthodologies de nucléation existent, basées soit sur la génération *in situ* de *nuclei*, soit sur leur introduction exogène. Ces méthodes de nucléation ont une influence majeure sur la morphologie et l'épaisseur des films synthétiques obtenus. Dans le cadre de ce travail nous avons opté pour une nucléation exogène par ensemencement (seeding) permettant d'obtenir des films nanocristallins ayant de très bonnes propriétés électrochimiques (18) (19), contrairement à une nucléation par sablage qui aboutit à l'obtention d'une structure microcristalline morphologiquement peu maîtrisée (20) ou à une nucléation sous champ générant une interface silicium-diamant amorphe fortement impédante (21).

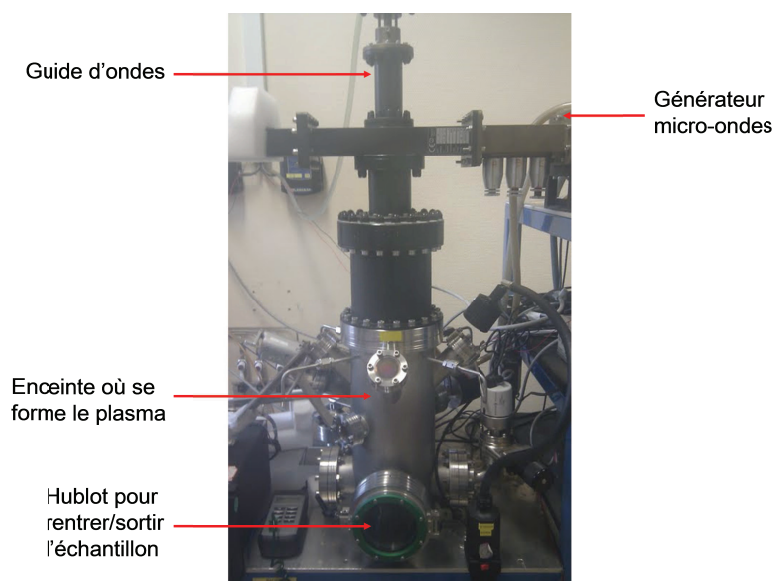
Cette première étape consiste en l'ensemencement de nanoparticules de diamant (diamètre 5 nm) issues de détonation utilisées comme *nuclei* exogènes. L'ensemencement joue un rôle primordial sachant que la croissance colonnaire des films de diamant s'initie sur ces germes. De fait, leur répartition et densité de surface doivent être parfaitement contrôlées afin d'obtenir des films de diamant fins, couvrants et homogènes, présentant des propriétés électriques et électrochimiques en adéquation avec l'application visée. La méthodologie utilisée pour l'ensemencement consiste en un dépôt à la tournette (spin-coating) des

Diagram illustrating the spin-coating process for the deposition of a PVA nanodiamond dispersion onto a substrate:

- solution aqueuse PVA + nanodiamant**: The starting material is a solution of PVA and nanodiamonds.
- dépôt d'une goutte de solution et spin-coating**: A drop of the solution is deposited onto the substrate, which is then rotated to spread the liquid.
- obtention d'un film uniforme de solution**: The rotation results in a uniform film of the solution on the substrate.
- après séchage, nano-seeding uniforme du wafer**: After drying, the substrate is uniformly seeded with nanodiamonds.

The final image shows a scanning electron micrograph (SEM) of the resulting uniform nano-seeding on the wafer surface.

La seconde phase de croissance est alors menée par MPCVD. Ce procédé est mené sous faible pression (quelques dizaines de mbar) en présence de dihydrogène, de méthane et de triméthylbore. La synthèse se déroule à une température modérée (autour de 760°C), le wafer ensemençé étant placé sur un porte-substrat dans le réacteur de croissance MPCVD (Figure V.2).



183

L'enceinte du réacteur, qui est refroidie par un flux d'air et par un circuit d'eau, est placée sous vide primaire puis secondaire, jusqu'à atteindre une valeur d'environ 10^{-6} bar. De l'hydrogène et du méthane sont injectés et une pression d'environ 10 mbar est imposée dans l'enceinte. L'hydrogène est le gaz qui va permettre la formation d'un plasma et le méthane est la source de carbone. Du triméthylbore est ajouté pour obtenir du diamant lourdement dopé au bore, le diamant intrinsèque ayant une très faible conductivité électronique. Le générateur micro-ondes est actionné et sa puissance est augmentée jusqu'à ce que la puissance réfléchie mesurée par l'appareil soit nulle, signe qu'un plasma a été généré. Il faut vérifier que le plasma, de couleur violette, se forme au-dessus du substrat (Figure V.3) avant d'augmenter petit à petit et alternativement la pression et la puissance jusqu'aux valeurs choisies. La pression, la température et la position du plasma par rapport au wafer vont influencer la température de l'échantillon, et donc avoir des conséquences sur la croissance du film de diamant, notamment sur son épaisseur.

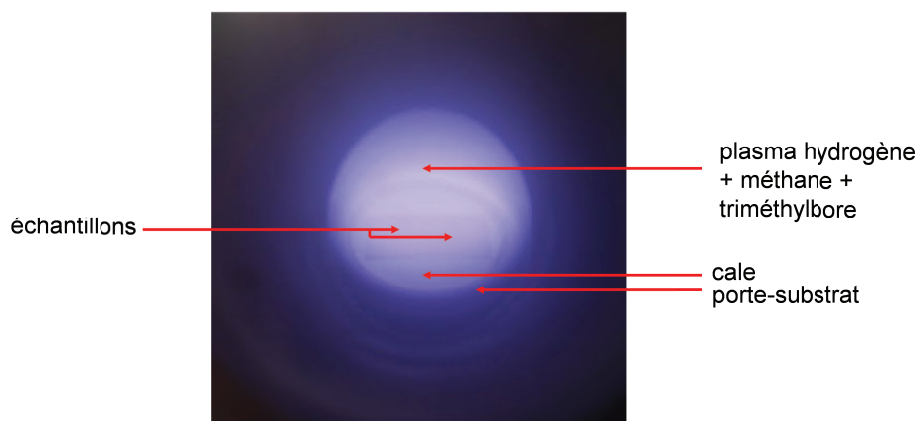


Figure V.3 : plasma formé dans l'enceinte du réacteur

Ce plasma, qui contient des atomes de carbone provenant du méthane, va générer la croissance de carbone sp^2 (graphite) et sp^3 (diamant). Le plasma hydrogène gravant très rapidement le carbone sp^2 , un film mince de diamant croît. Le maintien de la température du substrat en cours de croissance revêt une importance particulière quand à la qualité et à la morphologie des films obtenus, elle est mesurée en temps réel grâce à un pyromètre.

Le temps de croissance, en général d'une dizaine à une cinquantaine d'heures, est stoppé par arrêt de l'injection de méthane et de triméthylbore. Le film de diamant synthétique obtenu est alors maintenu quelques minutes sous plasma d'hydrogène afin d'obtenir une surface parfaitement hydrogénée. Par la suite le générateur plasma et l'injection de dihydrogène sont stoppés.

L'épaisseur des films obtenus est mesurée le long d'un diamètre du wafer grâce à une méthode optique. On envoie sur la surface un faisceau incident de lumière blanche qui est réfléchi aux interfaces air/diamant et diamant/wafer. En fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur, une interférence constructive ou destructive se produit et un spectre de transmission peut être tracé (Figure V.4).

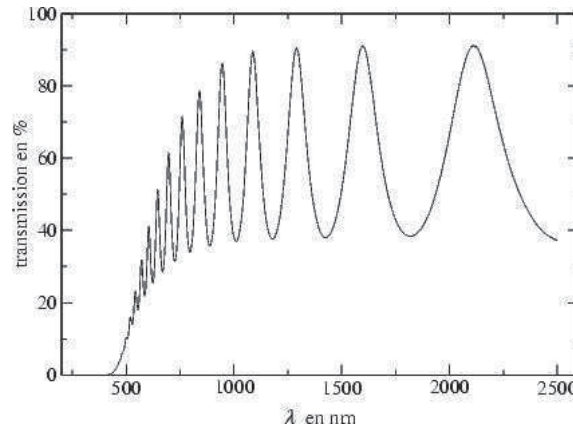


Figure V.4 : allure d'un spectre de transmission

Ensuite, on relève deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (nm) qui correspondent à deux minima successifs du spectre de transmission de la lumière blanche. En effet aux extrema de cette courbe $T = f(\lambda)$ les réflexions du dessus et du dessous du film sont déphasées de 2π . On peut alors écrire :

$$\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 = 2\pi = \frac{4\pi ne}{\lambda_2} - \frac{4\pi ne}{\lambda_1}$$

Avec e (nm) l'épaisseur du film de diamant, et n son indice de réfraction (2,5 pour les longueurs d'onde considérées ici). D'où :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

Ces mesures ont été réalisées en 11 points le long d'un diamètre du wafer permettant ainsi de tracer un profil d'épaisseur. La mesure des épaisseurs permet également de calculer la vitesse de croissance des films de diamant en nm/h.

V.2.2) Optimisation des conditions de croissance

Quelques premières synthèses ont été réalisées selon les conditions de croissance habituelles utilisées au LCD : une pression dans l'enceinte de 50 mbar et une puissance du générateur micro-ondes fixée à 1,5 kW. Cependant l'épaisseur des dépôts obtenus était très peu uniforme, allant du simple au double du bord au centre du wafer (Figure V.5), soit un pourcentage de non-uniformité de 32,7%, calculé par la formule :

$$U\% = \frac{e_{\max} - e_{\min}}{e_{\max} + e_{\min}} \times 100$$

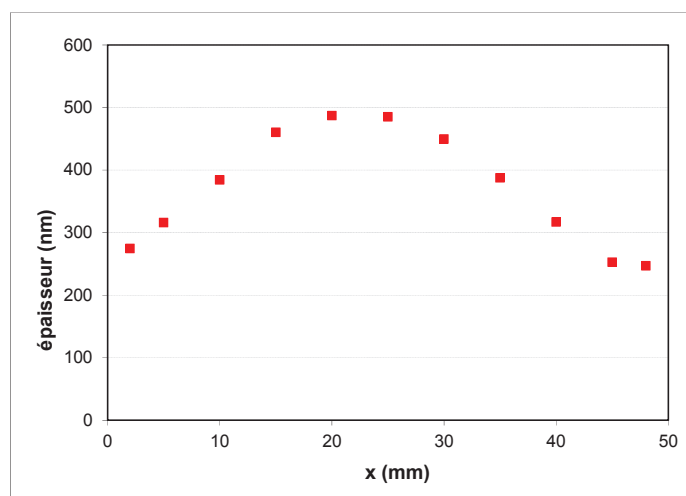


Figure V.5 : profil inhomogène, $U\% = 32,7\%$

Cette non-uniformité de l'épaisseur est due à une non-uniformité de la température du substrat lors de la croissance : le plasma, peu diffus et de forme sphérique, était concentré au-dessus du centre du substrat, provoquant à cet endroit une température plus élevée et donc une vitesse de croissance plus rapide. Des tests ont alors été effectués afin d'optimiser les conditions de synthèse.

Tout d'abord deux porte-substrats sont utilisés au lieu d'un, afin de rehausser légèrement l'échantillon pour le rapprocher du plasma. On ajoute également une cale (wafer de silicium vierge) entre le porte-substrat et l'échantillon pour que celui-ci repose sur une surface parfaitement plane. On évite ainsi la formation de points chauds au niveau desquels la croissance serait favorisée. Des mesures de température ont alors été effectuées.

Une première expérience permet de constater que 5 minutes seulement après génération du plasma, la température du wafer atteint déjà 95% de sa température finale (Figure V.6). Pour l'expérience suivante des mesures de température significatives (98% de la température finale) ont donc pu être réalisées peu de temps après l'allumage du plasma (20 minutes).

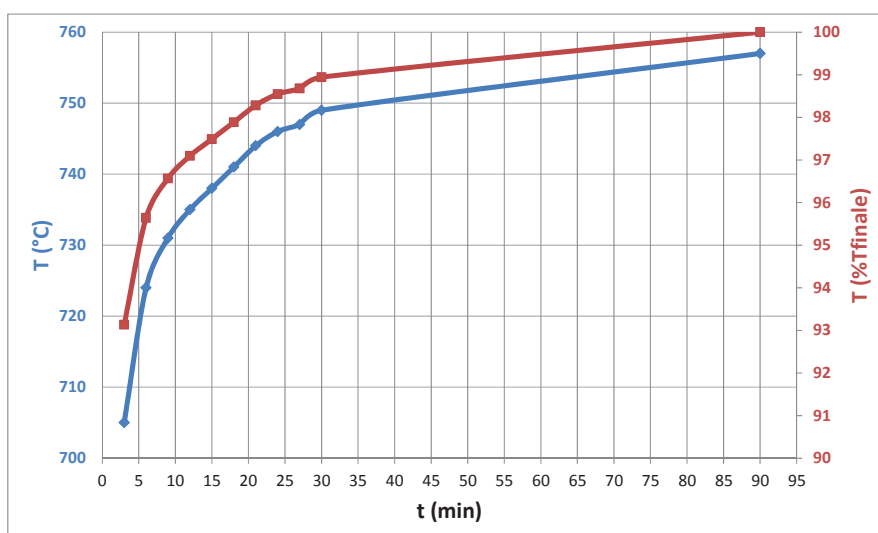


Figure V.6 : évolution de la température du wafer en fonction du temps, $t=0$ correspondant à la génération du plasma

Il s'agit de déterminer des conditions de croissance optimales offrant une température suffisamment élevée permettant une bonne croissance du film de diamant, mais également un gradient de température ΔT le plus petit possible pour obtenir un dépôt uniforme. Pour 6 couples pression / puissance les températures au bord (T_b) et au centre (T_c) du wafer sont mesurées grâce au pyromètre infrarouge (Tableau V.1). Les pressions choisies sont inférieures à 50 mbar pour essayer d'obtenir un plasma moins sphérique et plus diffus qu'auparavant. La puissance du générateur, initialement fixée à 1,5 kW, a été diminuée ou augmentée de 0,3 kW. En théorie plus la pression est basse et plus la puissance est élevée, plus le plasma formé est homogène.

		← + homogène							
		30 mbar		35 mbar		40 mbar		45 mbar	
+ homogène ↓	1,2 kW					$T_b = 730$ $T_c = 757$	$\Delta T = 27$	$T_b = 752$ $T_c = 778$	$\Delta T = 26$
	1,5 kW			$T_b = 739$ $T_c = 760$	$\Delta T = 21$	$T_b = 770$ $T_c = 790$	$\Delta T = 20$		
	1,8 kW	$T_b = 705$ $T_c = 730$	$\Delta T = 25$	$T_b = 753$ $T_c = 770$	$\Delta T = 17$				

Tableau V.1 : écarts de température mesurés pour différents couples pression/puissance

Finalement, le couple 35 mbar / 1,8 kW est retenu et sera appliqué à toutes les expériences. Il permet la formation d'un plasma plus aplati et assez diffus qui couvre bien le substrat : la température au bord du wafer dépasse les 750°C et l'écart de température avec le centre est

de moins de 20°C. Grâce à ces conditions de synthèse des films homogènes sont obtenus (Tableau V.2). La vitesse de croissance moyenne des films est de 30 nm/h avec une non-uniformité moyenne de 4% seulement.

échantillon	hydrogène (sccm)	méthane (sccm)	triméthylbore (sccm)	durée (h)	épaisseur finale (nm)	uniformité (%)	vitesse (nm/h)
B040211	88	0,33	12	55	1500	6	27
B070211	88	0,33	12	21	649	5	31
B090211	88	0,33	12	15	544	2	36
B100211	88	0,33	12	15	401	4	27

Tableau V.2 : caractéristiques des échantillons obtenus dans les conditions optimisées

V.2.3) Architectures réalisées

La croissance du diamant dans le réacteur MPCVD permet la synthèse de films plans parfaitement couvrants et homogènes (Figure V.7). Notons que par cette méthode de dépôt il n'est possible de générer que des couches planes. La nanostructuration du diamant implique obligatoirement soit une gravure post-synthèse, soit une structuration préalable de la surface réceptrice, le procédé MPCVD (si tant est que le plasma pénètre la nanostructure) permettant un dépôt uniforme sur des surfaces complexes sans effets d'ombrage.

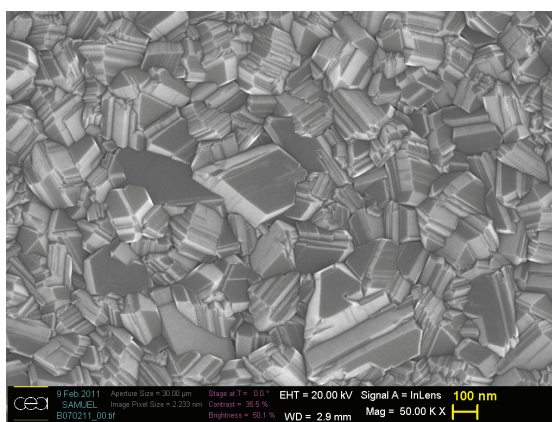


Figure V.7 : image MEB du diamant plan, grossissement x50000

Sur l'image MEB de la figure V.7, on distingue clairement la structure nanocristalline du diamant avec des cristaux présentant une taille de 100 à quelques centaines de nanomètres. La surface est parfaitement facettée, sans zone amorphe, et l'on distingue clairement des facettes (100) (quadrilatères) et (111) (triangles). Les cristaux obtenus présentent de nombreuses macles comme le montrent les stries clairement visibles sur certains grains.

D'un point de vue chimique, à l'issue de la croissance la surface du diamant plan est hydrogénée, donc parfaitement hydrophobe. Toutefois, ces fonctions hydrogénées de surface sont susceptibles de s'oxyder partiellement lors du stockage du diamant (22). Ainsi,

lors de la caractérisation de la mouillabilité des couches planes de diamant nous avons enregistré un angle de raccordement (Figure V.8) de 81° , signe d'un léger mouillage de la surface et soulignant donc son oxydation partielle.



Figure V.8 : goutte sur une surface (mouillage partiel), θ représente l'angle de raccordement

Afin de développer la surface spécifique et donc la capacité par cm^2 d'électrode, deux nanostructures tridimensionnelles ont été créées par des techniques de fabrication différentes :

- une synthèse par voie soustractive mettant en œuvre la gravure d'un film de diamant polycristallin épais,
- une élaboration par voie additive via l'utilisation d'un gabarit sacrificiel de polypyrrole.

V.2.3.1) Structure de diamant en aiguilles

Les films obtenus par MPCVD présentent une structuration de surface faible inadéquate pour une application aux capacités de double couche. Afin de texturer cette interface pour augmenter sa surface développée, nous avons tout d'abord appliqué un post-traitement sur les films de diamant synthétisés. Celui-ci consiste en une gravure profonde par plasma oxygène. Toutefois, compte tenu de cette méthodologie, la première étape de synthèse consiste à réaliser une croissance longue de plusieurs dizaines d'heures pour obtenir un film de diamant suffisamment épais (environ 1 à $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Cette technique permet ensuite d'obtenir rapidement et facilement une architecture 3D sans utilisation de masque.

Pour cela l'échantillon est placé dans une enceinte PVD (Physical Vapor Deposition). En présence d'un plasma (100% d'oxygène), 10 minutes suffisent à graver la couche de diamant de façon non homogène : la surface présente alors une architecture en aiguilles (Figure V.9).

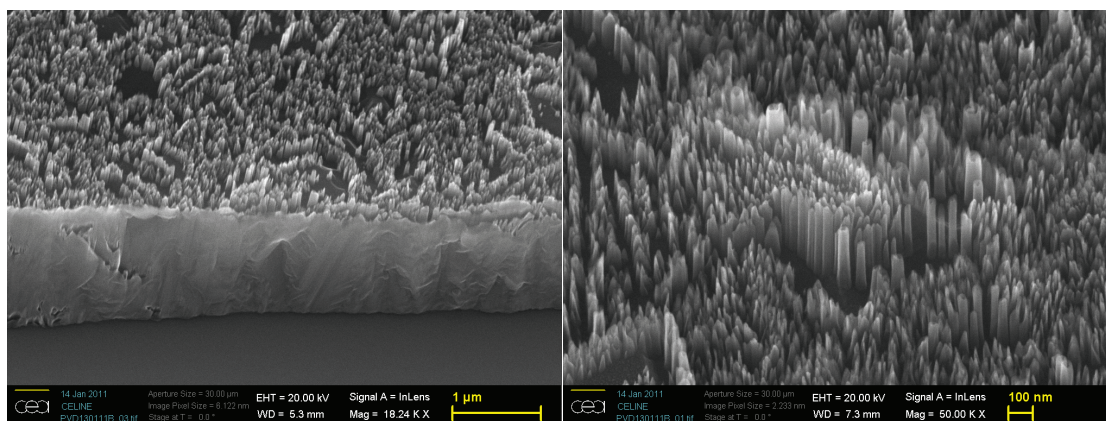


Figure V.9 : images MEB du diamant en aiguilles, grossissements x18000 et x50000

Comme le montre la figure V.9, après gravure le film de diamant présente une texturation de surface sous forme d'un tapis d'aiguilles. Ces aiguilles présentent un facteur de forme important avec une hauteur atteignant 200 à 300 nm pour une embase ne dépassant pas les 100 nm. La séparation entre aiguilles est du même ordre de grandeur que leur taille. La répartition des aiguilles est statistique et inhomogène même si leur densité semble dupliquer la répartition primaire des cristaux de diamant. On peut supposer au regard de la figure V.9 (à droite) que la gravure s'initie sur des défauts de surface tels que les joints de grain ou les macles. Par ailleurs, la hauteur des aiguille semble reproduire le pavage cristallin initial.

D'un point de vue chimique, la surface étant attaquée par plasma oxygène, les terminaisons révélées sur le front des aiguilles sont majoritairement composées de fonction oxydées, hydroxyle ou carbonyle (23)(24). Ces fonctions, via l'introduction d'une composante polaire à la surface du diamant (contrairement au diamant en couche plane), devraient rendre la surface texturée parfaitement hydrophile. La figure V.10 présente les résultats de la caractérisation de la mouillabilité des couches nanostructurées en aiguilles. Ainsi, en quelques secondes, la goutte d'eau déposée à l'interface nanostructurée s'étale complètement (image 4) avec un angle de raccordement nul dénotant un mouillage parfait du diamant texturé en nano-aiguilles et validant macroscopiquement la nature chimique des fonctions de surface.

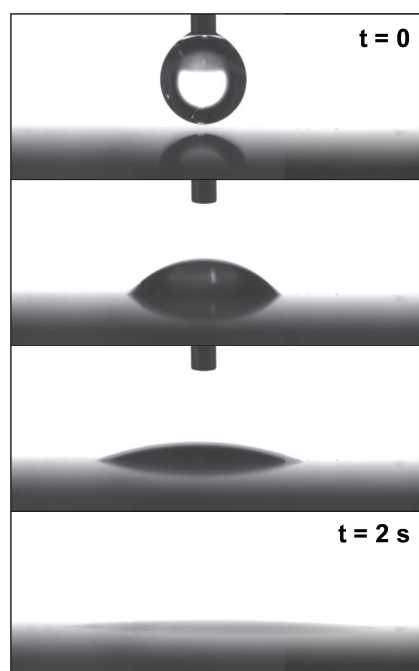


Figure V.10 : étalement de la goutte d'eau pure sur le diamant en aiguilles

V.2.3.2) Structure de diamant en mousse

La nanostructuration d'un film de diamant par post-traitement implique une croissance longue afin d'obtenir une épaisseur suffisante pour éviter tout accès au support silicium lors d'une gravure. Pour pallier cette limitation, qui exclut tout développement de films capacitifs en diamant à une échelle plus large que celle du laboratoire, nous avons travaillé sur une voie de synthèse originale brevetée par le LCD (25) pour laquelle la texturation est apportée par une couche sacrificielle nanostructurée. Brièvement, des films de polypyrrole nanoporeux sont synthétisés par voie chimique (par oxydation du monomère pyrrole par le chlorure ferrique) sur une précouche de quelques dizaines de nanomètre de diamant dopé bore. Cette couche polymère est alors utilisée comme un gabarit sacrificiel qui sera « brûlé » lors de l'étape de croissance, permettant ainsi la génération d'une mousse de diamant.

Plus précisément, un substrat silicium recouvert d'un film mince de diamant dopé est recouvert de chlorure de fer(III) puis placé dans une enceinte fermée en présence de vapeur de pyrrole, pendant environ 2 heures. Il se forme en surface de l'échantillon un film noir de polypyrrole. L'échantillon est soigneusement rincé plusieurs fois à l'acétonitrile puis séché. Cette structure n'offre toutefois aucune propriété quant à la nucléation du diamant lors de la phase de croissance et doit donc êtreensemencée par des germes de nanodiamant. Pour cela, le seeding est effectué selon un protocole légèrement différent de celui rapporté pour la synthèse de films compacts :

- l'échantillon est tout d'abord immergé 3 minutes dans une solution aqueuse de chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDDAC, un polymère cationique), puis rincé et séché.
- Les *nuclei* de diamant sont ensuite imprégnés dans la mousse de polymère par immersion 3 minutes dans une suspension de nanodiamant. Ce chargement est accéléré par l'attraction électrostatique entre le polymère polycationique et les particules (chargées négativement). Un rinçage final clôt cette première étape de seeding.

Notons ici que le PDDAC ne fait que renforcer le caractère polycationique du polypyrrole permettant ainsi un ensemencement optimal. Cependant, afin d'obtenir un seeding plus homogène mais surtout plus dense, ces deux étapes sont répétées une fois.

L'échantillon ainsi préparé et structuré est ensuite placé dans le réacteur, pour une croissance de quelques heures. Dans le plasma, le polypyrrole ainsi que le PDDAC vont être consommés par le plasma hydrogène, du fait de leur structure moléculaire présentant des fonctions sp^2 , en même temps que le diamant va croître. Au final, une mousse de diamant est obtenue (Figure V.11).

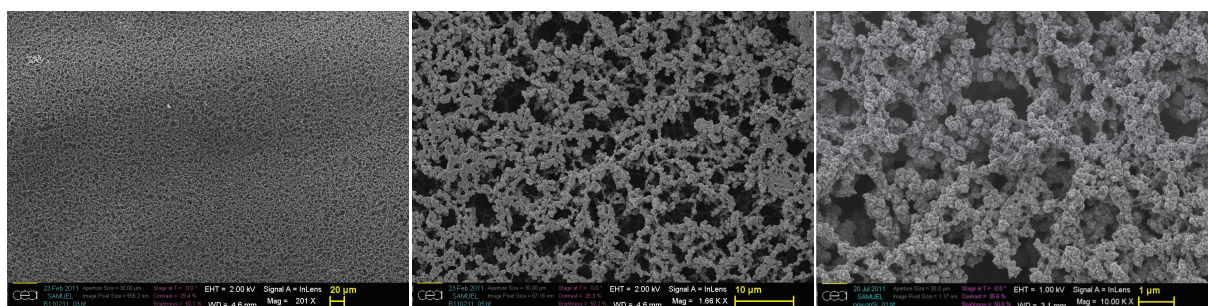


Figure V.11 : images MEB du diamant en mousse, grossissements x200 et x1700 et x10000

Le film obtenu présente la structure d'une mousse extrêmement poreuse faite d'un réseau percolé de nanocristaux de diamants. Comme le montre l'image MEB de droite (x10000), la taille des cristaux est comprise entre 100 et 200 nm. Cependant, il est difficile d'obtenir une couche uniforme. Ainsi, certaines zones de la précouche plane de diamant dopé sont à nu (Figure V.12).

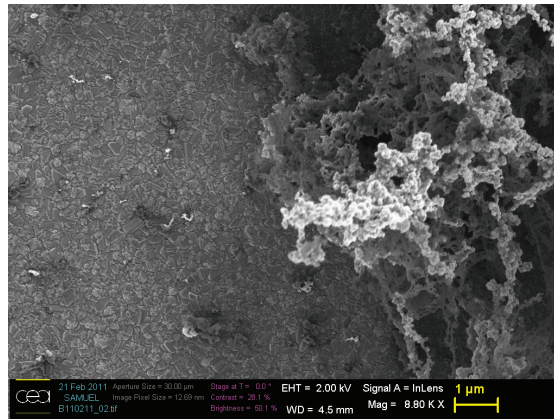


Figure V.12 : image MEB montrant le diamant plan sur la gauche et la mousse sur la droite, grossissement x8800

Cette inhomogénéité de surface peut être expliquée de différentes manières. Tout d'abord, la croissance de la couche sacrificielle n'est pas contrôlée, même si localement le dépôt de chlorure ferrique devrait être identique. Il pourrait en résulter une gravure de ces zones faiblement recouvertes avant croissance du diamant. Une deuxième hypothèse serait un mauvais mouillage local par l'agent oxydant, apportant ainsi le même défaut que celui précédemment cité. Enfin, localement, l'ensemencement peut être plus faible, ne permettant ainsi pas la percolation du réseau et aboutissant à un dépôt mécaniquement instable.

V.3)Caractérisation électrochimique des couches de diamant nanostructuré

V.3.1)Conditions expérimentales

Les surfaces de diamant, planes et nanostructurées, ont été testées dans une cellule expérimentale cylindrique en Teflon spécialement conçue à cet effet (Figure V.13). Dans cette cellule, les échantillons de diamant (carrés de 2 cm de côté) prélevés dans les wafers sont plaqués à chacune des extrémités afin de tester le comportement capacitif des films en assemblage symétrique.

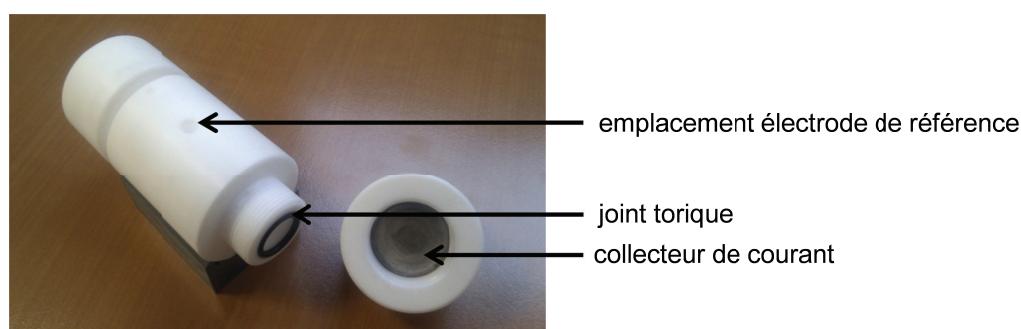


Figure V.13 : cellule de test utilisée pour le système symétrique diamant/diamant

Plus précisément, les deux extrémités de la cellule se dévissent et dans chacune d'elle on fixe une électrode sur un collecteur de courant en cuivre à l'aide d'un eutectique d'indium-gallium. Des joints toriques de diamètre 14 mm assurent l'étanchéité une fois la cellule refermée. Ils permettent également de délimiter la surface géométrique de l'électrode en contact avec l'électrolyte (1,54 cm²), qui sera donc la même pour toutes les expériences. La cellule est ensuite remplie d'électrolyte (acide sulfurique H₂SO₄ à 1 mol/L) qui est dégazé par bullage d'argon pendant quelques minutes. Enfin, on place une électrode de référence Ag/AgCl. Il est important de noter ici que cette configuration de test implique une distance inter-électrodes importante générant ainsi une chute ohmique importante. Ceci n'est bien évidemment pas optimal pour le développement de supercondensateurs mais permet de remédier aux problèmes expérimentaux inhérents à l'utilisation de couches rigides.

V.3.2)Tests électrochimiques

Des voltampérométries cycliques à 20 mV/s ont été réalisées entre -1,5 et 2,5 V_{/Ag/AgCl}. Les trois architectures plane, en aiguilles et en mousse présentent une large fenêtre de stabilité dans l'électrolyte aqueux qui s'étend sur presque 3 V (Figure V.14). Ce comportement, identique en termes de fenêtre électrochimique, démontre la nature diamantée des couches nanostructurées. Par ailleurs, les couches de structures mousse et plane présentent un mur cathodique du solvant lié à la décomposition de l'eau sensiblement au même potentiel (-1 V_{/Ag/AgCl}) alors que cette barrière apparaît à un potentiel plus cathodique (-1,2 V_{/Ag/AgCl}) sur le

diamant en aiguilles. Ce comportement peut être relié à l'oxydation de surface du diamant pour cette dernière structure (2).

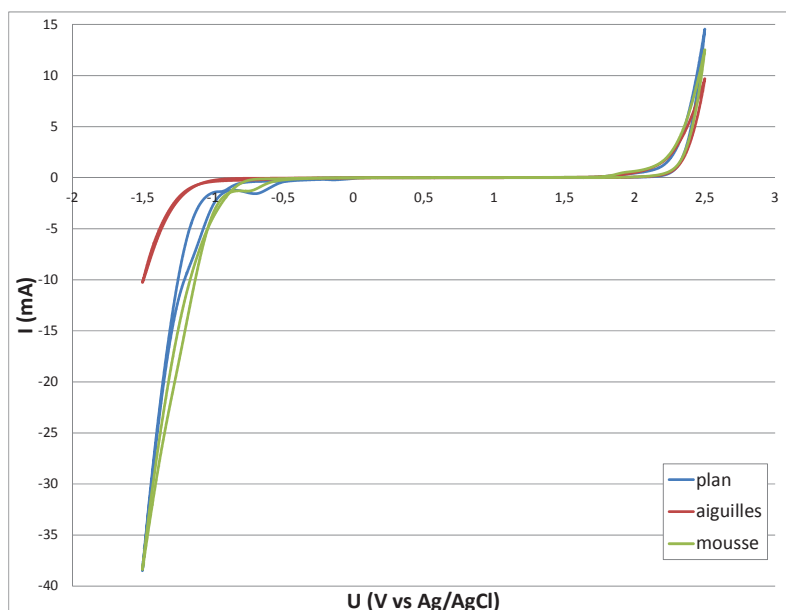


Figure V.14 : voltampérogrammes à 20 mV/s pour les trois architectures entre -1,5 et 2,5 V

D'autres différences plus ténues existent entre les différents films de diamant. Ces différences apparaissent dans une gamme de potentiel situé entre 0,1 et 1,6 V comme le montre l'agrandissement de la figure V.15.

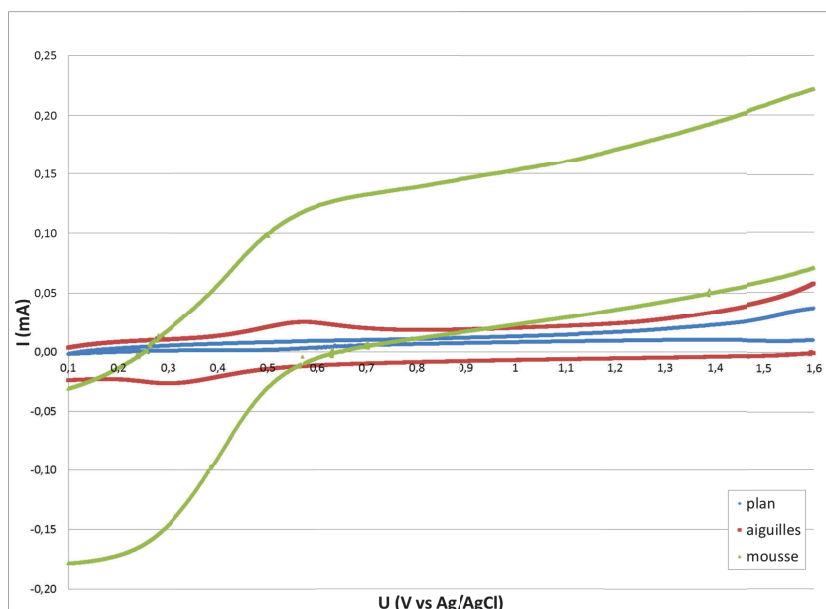


Figure V.15 : agrandissement des voltampérogrammes à 20 mV/s pour les trois architectures

Le diamant plan (Figure V.15, en bleu) possède le plus faible courant capacitif, en effet la surface spécifique de l'électrode est peu différente de sa surface géométrique. Le diamant

en aiguilles (Figure V.15, en rouge) présente un courant capacitif 2 à 3 fois plus important car la surface spécifique a été développée par rapport au diamant plan. De plus, le voltampérogramme présente des pics autour de 0,3 V et 0,55 V qui sont dus à une réaction d'oxydoréduction. Le diamant en mousse (Figure V.15, en vert) présente également un comportement à la fois capacitif et faradique. Cependant pour le diamant en aiguilles, la composante faradique est négligeable par rapport au courant capacitif (Figure V.16), ce qui n'est pas le cas pour le diamant en mousse (Figure V.17).

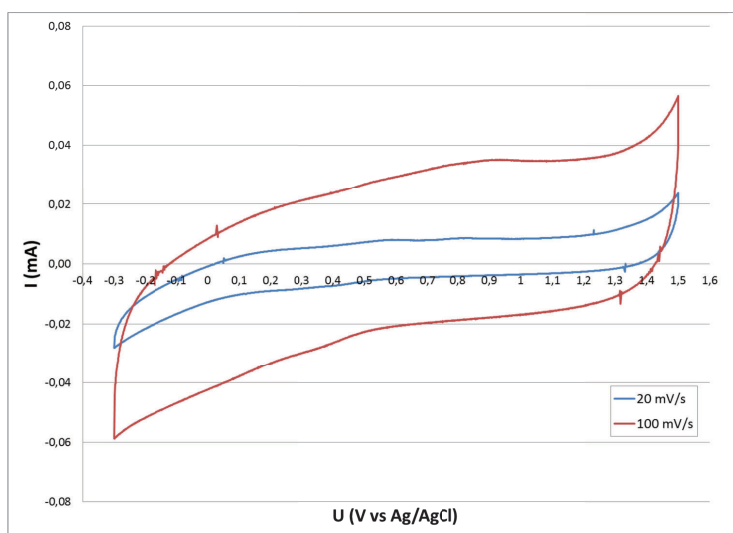


Figure V.16 : voltampérogrammes à 20 mV/s (en bleu) et 100 mV/s (en rouge) pour le diamant en aiguilles entre -0,3 et 1,5 V

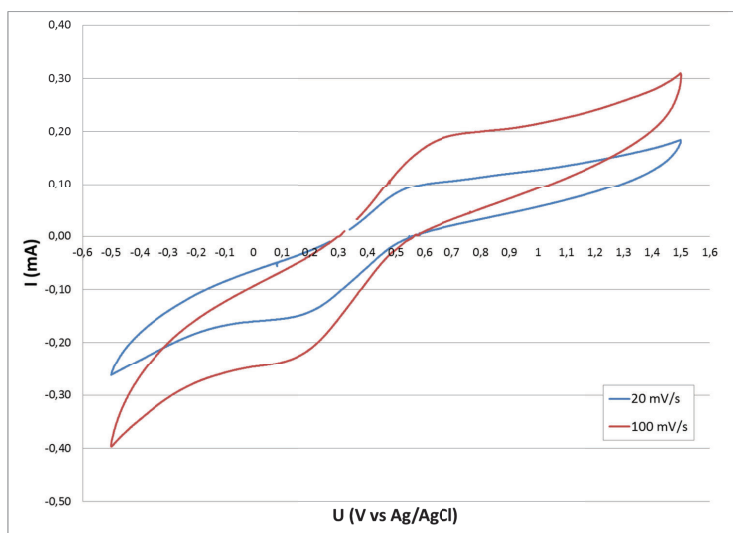


Figure V.17 : voltampérogrammes à 20 mV/s (en bleu) et 100 mV/s (en rouge) pour le diamant en mousse entre -0,5 et 1,5 V

La composante faradique du diamant en aiguilles correspond probablement à l'oxydoréduction des groupements oxydés présents en surface du diamant. En revanche, pour les électrodes de diamant en mousse, il peut s'agir du couple Fe(II)/Fe(III) provenant du

chlorure de fer(III) utilisé pour synthétiser le polypyrrole. Des tests de cyclage à courant constant confirment le comportement capacitif des électrodes de diamant en aiguilles (Figure V.18).

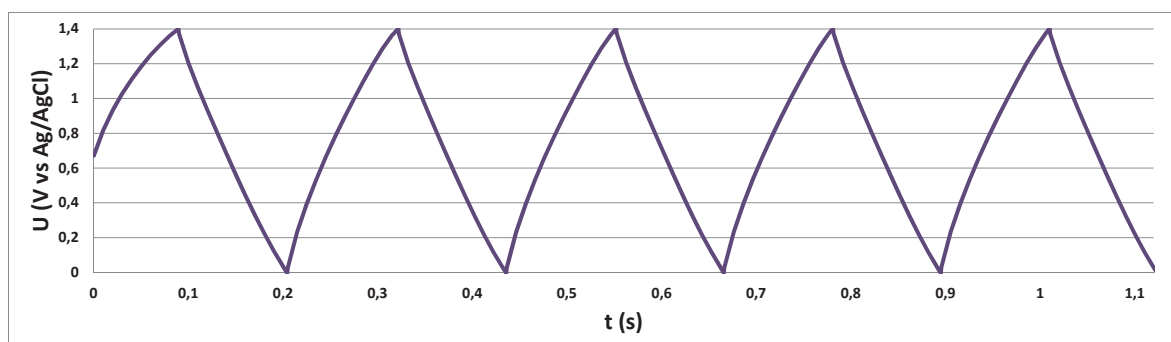


Figure V.18 : courbe de cyclage galvanostatique à 1 mA pour le diamant en aiguilles entre 0 et 1,4 V

Il a été observé que le dépôt de mousse n'était pas uniforme sur la surface, on observe de plus qu'après une trentaine de cycles le voltampérogramme s'aplatit complètement (Figure V.19) pour se confondre avec celui du diamant en couche plane.

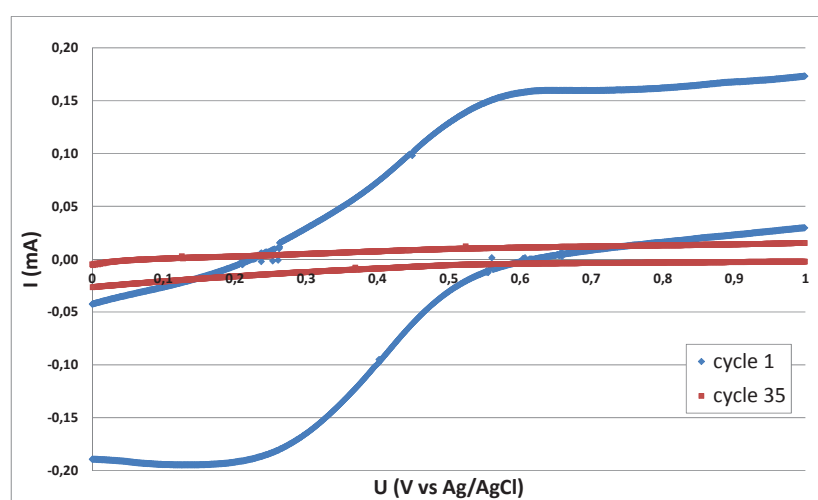


Figure V.19 : cycles n°1 (en bleu) et 35 (en rouge) du voltampérogramme à 20 mV/s pour le diamant en mousse, agrandissement entre 0 et 1 V

Les électrodes ont alors été observées au MEB, et il est apparu que le dépôt de mousse n'était plus présent sur la sous-couche de diamant plan (Figure V.20).

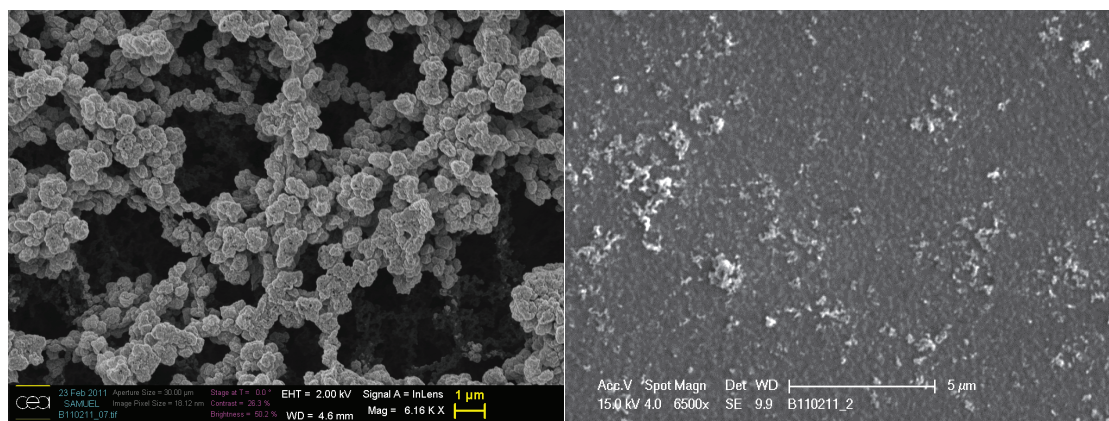


Figure V.20 : micrographies de l'électrode de diamant en mousse avant cyclage (à gauche, grossissement x6000) et après cyclage (à droite, grossissement x6500)

Le diamant en aiguilles semble donc être le plus prometteur : l'étape de gravure est rapide et la structure obtenue est monolithique, on s'affranchit donc des problèmes posés par la structure mousse. A partir de la voltampérométrie cyclique à 20 mV/s (Figure V.16), on calcule sa capacité qui est d'environ 2 F/m², soit 0,2 mF/cm². La capacité de double couche électrochimique est de l'ordre de 20 µF/cm², l'architecture en aiguilles fournit donc une augmentation de la surface spécifique puisque la capacité surfacique a été multipliée par 10. On aurait pu toutefois s'attendre à un facteur multiplicatif plus important compte tenu des facteurs de forme obtenus. En fait, cette faible augmentation de la capacité est liée au caractère peu conducteur du diamant. En effet, même s'il est lourdement dopé et présente un comportement métallique, il n'en demeure pas moins que le diamant présente une conductivité électronique 100 à 1000 fois plus faible que celle d'un métal. De fait, compte tenu de la dimension des aiguilles de diamant, la partie supérieure de la structure n'est pas ou peu utilisée, comme cela a pu être démontré par Nebel et al. (travaux non publiés) pour une utilisation électroanalytique de ce type de structure.

V.4) Conclusion et perspectives

Le diamant a un comportement capacitif sur une large fenêtre de potentiel dans un électrolyte aqueux, c'est pourquoi son utilisation dans des supercondensateurs est envisagée. Les électrodes de diamant présentent certaines limitations : elles sont rigides et leur taille est limitée par celle du wafer qui sert de substrat, mais elles pourraient être utilisées pour des applications autonomes (dans des petits dispositifs de sécurité par exemple). Il serait intéressant de comparer les performances du diamant en aiguilles synthétisé avec différentes conditions de préparation car sur les électrodes testées, la hauteur des aiguilles (100 à 200 nm) est très petite devant l'épaisseur du film (environ 1,2 μm). Il faudrait également revisiter la structure en aiguilles en incluant au cœur de celles-ci un squelette conducteur électronique afin de tirer totalement parti de cette surface. Par exemple, une pré-texturation par des nanotubes de carbone ou des nanofils de silicium suivie d'un seeding permettrait d'atteindre cette cible (26). Pour ce qui est des structures en mousse, l'existence d'une composante faradique liée à la présence de fer n'est en soit pas une limitation (cas des pseudocapacités). Toutefois, le fer présent ici sous forme d'oxyde présente une instabilité susceptible de nuire à la stabilité à long terme des performances de ces couches. Un deuxième élément limitant tient à la fragilité mécanique de cette structure. Notons cependant que celle-ci pourrait potentiellement être corrigée en modulant les conditions de dépôt ou en travaillant sur des recuits sous plasma hydrogène pour éliminer les défauts de type sp^2 . Une autre possibilité consisterait à générer la mousse de polymère sur une structure squelette en carbone qui jouerait alors un rôle structurel (renfort mécanique) et électrique.

Notons enfin que ces travaux, initiés au début de ma thèse en collaboration avec Raphael Kiran ont été poursuivis au LIST donnant lieu à de nouvelles structures plus performantes.

V.5)Bibliographie

1. **Fujishima, A, et al.** *Diamond Electrochemistry*. 2005. Chapitre 3.
2. **Bouvier, P, et al.** 2005, *Electroanalysis*, Vol. 17, pp. 517-526.
3. **De Sanoit, J, et al.** 2009, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 5688-5693.
4. **Van Wyk, V D, et al.** 2011, *Analytical Letters*, Vol. 44(11), pp. 2005-2018.
5. **Vanhove, E.** *B-NCD diamond electrodes: Optimisation of the material properties for the stabilisation of a high reactivity*. [Thèse de Doctorat]. 2010.
6. **Tamiasso-Martinhon, P, et al.** 2010, *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp. 1074-1076.
7. **Yoshimura, M, et al.** 2001, *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, pp. 620-626.
8. **Honda, K, et al.** 2002, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 4373-4385.
9. **Denisenko, A, et al.** 2011, *Surface Science*, Vol. 605, pp. 632-637.
10. **Honda, K, et al.** 2001, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148(7), pp. A668-A679.
11. **Honda, K, et al.** 151(4), 2004, *Journal of The Electrochemical Society*, pp. A532-A541.
12. **Spataru, N, et al.** 2003, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 33, pp. 1205-1210.
13. **Nebel, C E, et al.** 2009, *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, pp. 910-917.
14. **Almeida, E C, et al.** 2008, *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, pp. 1529-1533.
15. **Braga, N A, Baldan, M R et Ferreira, N G.** 2012, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 23-40.
16. **Miranda, C. R B, et al.** 2010, *Diamond and Related Materials*, Vol. 19, pp. 760-763.
17. **Watanabe, T, et al.** 2010, *Diamond and Related Materials*, Vol. 19, pp. 772-777.
18. **Vanhove, E, et al.** 2009, *Physica Status Solidi A*, Vol. 206(9), pp. 2063-2069.
19. **Kiran, R, et al.** 2013, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 160(1), pp. H67-H73.
20. **Fortin, E, et al.** 2004, *Bioelectrochemistry*, Vol. 63(1-2), pp. 303-306.
21. **Hébert, C.** *Matrice de microélectrodes tout diamant et composites diamant/nanotubes de carbone pour la neurophysiologie : du matériau aux composants d'interface*. [Thèse de Doctorat]. 2012.
22. **Vanhove, E, et al.** 2007, *Physica Status Solidi A*, Vol. 204(9), pp. 2931-2939.
23. **Notsu, H, et al.** 2000, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 492, pp. 31-37.

24. **Wang, M, et al.** 2009, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 5818-5824.
25. **Girard, H et Scorsone, E.** *Procédé de fabrication d'un matériau poreux en diamant de synthèse.* FR2958640 2010.
26. **Legagneux, P, et al.** *Assemblage collecteur-électrode apte à être intégré dans un dispositif de stockage d'énergie électrique.* WO2013057218 2013.

Conclusion générale

Le but de ces travaux de thèse était d'étudier le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, le MnO_2 et le diamant dopé au bore en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur et d'optimiser leur utilisation afin d'augmenter la tension de fonctionnement des systèmes pour d'améliorer leur densité d'énergie. Il est important de préciser la nature quelquefois exploratoire de ce travail, qui a été le premier mené sur les supercondensateurs (en termes de synthèse des matériaux d'électrodes et de fabrication et caractérisation de prototypes) au sein du LITEN-DEHT.

Le titanate de lithium utilisé a été synthétisé au sein du Laboratoire des Matériaux pour les Batteries, le carbone activé est un grade commercial de chez Kuraray. Des travaux ont été menés sur la formulation et la réalisation des électrodes de carbone activé, la thématique étant nouvelle au laboratoire. Des systèmes comportant une électrode positive de carbone activé et une électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été testés en premier lieu, le gain de densité d'énergie est important et l'autodécharge est ralentie, toutefois les performances en puissance au-delà de 1 kW/kg se sont avérées mauvaises. L'utilisation d'une électrode négative composite $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + carbone activé est donc préconisée : de cette façon la densité d'énergie du système hybride est environ deux fois plus importante que celle d'un système symétrique et ce jusqu'à des densités de puissance de 2 ou 3 kW/kg. L'introduction d'un matériau faradique permet d'augmenter la capacité du système, mais on constate que l'utilisation de la fenêtre de potentiel dépend du régime de cyclage, et une étude poussée de l'équilibrage des électrodes devient cruciale. Enfin, l'épaisseur des électrodes doit être optimisée et différents solvants de l'électrolyte doivent être testés car ces deux facteurs ont une influence sur la densité d'énergie du système.

Du dioxyde de manganèse a été synthétisé dans sa phase δ , qui avait été sélectionnée pour sa capacité massique. Un matériau microstructuré a été obtenu par auto-assemblage des particules de MnO_2 et de fibres de carbone, et sa capacité a été mesurée à 106 F/g. La microstructure pourrait être améliorée en jouant sur la taille des particules de MnO_2 et sur le ratio massique MnO_2 / fibres de carbone afin d'optimiser la surface de contact entre les deux matériaux. Un système asymétrique composé d'une électrode positive composite MnO_2 + VGCF et d'une électrode négative de carbone activé présente l'avantage de posséder une fenêtre de stabilité en électrolyte aqueux 1,5 fois supérieure à celle d'un système symétrique carbone activé / carbone activé. Les électrolytes aqueux sont attractifs car moins dangereux, moins coûteux, moins contraignants et plus légers que les électrolytes organiques. Dans ces conditions, le système élaboré possède à la fois une plus grande capacité et une plus grande tension de fonctionnement que les systèmes symétriques, la densité d'énergie attendue est donc supérieure. Toutefois, il faut trouver une alternative aux collecteurs en acier inoxydable qui ont été utilisés et qui sont bien plus lourds que les collecteurs en aluminium. Enfin, les performances à forte puissance n'ont pas été étudiées.

Des croissances de diamant sur wafer de silicium ont été réalisées au Laboratoire des Capteurs Diamant à Saclay. Tout d'abord, les conditions de synthèse du diamant plan ont été optimisées afin d'obtenir des films plans avec une épaisseur uniforme sur toute la surface du wafer. Les travaux ont ensuite porté sur la création de structures tridimensionnelles, dans le but d'augmenter la surface spécifique. Une architecture présentant une forêt d'aiguilles de diamant semble prometteuse : elle est obtenue rapidement, sans masque, par gravure sous plasma oxygène d'un film de diamant plan épais (1 à 1,5 μm) et sa capacité est dix fois supérieure à celle d'une électrode plane. Il faudrait mener une étude pour optimiser les durées de croissance et de gravure afin d'obtenir sur le wafer une fine couche de diamant puis des aiguilles suffisamment longues pour augmenter la surface spécifique, mais pas trop pour ne pas restreindre la conductivité. De plus, la synthèse du film de diamant par HFCVD plutôt que par MPCVD permettrait de le faire croître sur des surfaces plus importantes. Par ailleurs, les caractéristiques morphologiques prometteuses des mousses de diamant présentent un intérêt certain. Cependant, un travail devra être mené pour apporter un renfort structurel à ces matériaux qui présentent des propriétés électrochimiques intéressantes.

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur l'étude de matériaux d'électrodes de supercondensateurs. Ce sont des dispositifs de stockage qui possèdent une densité de puissance importante de l'ordre de plusieurs kW/kg. Des systèmes asymétriques ont été développés dans le but d'augmenter la densité d'énergie de ces dispositifs, tout en essayant de maintenir une densité de puissance élevée. Ils font intervenir une électrode capacitive classique de carbone activé et une électrode faradique. Concernant cette électrode non-bloquante, deux orientations ont été abordées :

- Principalement, l'utilisation de titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui est un matériau d'insertion du lithium habituellement utilisé dans les électrodes de batteries Li-ion. Il est apparu que pour les systèmes hybrides comportant une électrode négative composée uniquement de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la densité d'énergie chute fortement au-delà de 1 kW/kg. L'utilisation d'électrodes négatives composites carbone activé + $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est donc préconisée pour maintenir de bonnes performances à la fois en énergie et en puissance. Ainsi, pour une densité de puissance de 2 kW/kg, la densité d'énergie du système hybride développé est encore 1,5 fois supérieure à celle d'un système symétrique carbone activé / carbone activé testé dans les mêmes conditions.
- En second plan, l'utilisation du dioxyde de manganèse MnO_2 , matériau pseudo-capacitif qui fait intervenir des réactions redox. L'étude a porté sur la synthèse de l'oxyde métallique puis sur celle d'un matériau composite réalisée par auto-assemblage. Le but est d'agréger de fines particules de dioxyde de manganèse autour d'un squelette carboné. Une telle microstructure présente l'avantage d'offrir une grande surface spécifique de matière active directement en contact avec un réseau possédant une bonne conductivité électronique. Le matériau composite MnO_2 + VGCF obtenu a été testé en électrode positive dans un système asymétrique face à une électrode négative de carbone activé. Cela a permis de multiplier par 1,5 l'étendue de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte aqueux par rapport à un système carbone activé / carbone activé.

Enfin, dans une optique exploratoire, l'utilisation du diamant en tant que matériau d'électrode de supercondensateur a été étudiée puisqu'il présente dans l'eau une fenêtre de stabilité électrochimique importante d'environ 3 V. L'intérêt de synthétiser des structures tridimensionnelles a été mis en évidence, en particulier une architecture de diamant « en aiguilles » permet de multiplier par 10 la capacité surfacique par rapport à une architecture plane.

Abstract

This work deals with the study of electrode materials for supercapacitors. These storage devices have a significant power density of several kW/kg. Asymmetric systems have been developed in order to increase the energy density of these components while trying to maintain a high power density. They consist of a classic capacitive electrode made of activated carbon and a faradaic electrode. Two approaches have been broached regarding that non-blocking electrode:

- Mainly, the use of lithium titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ which is a lithium insertion material usually used in Li-ion battery electrodes. It appeared that for hybrid systems including a negative electrode only made of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, the energy density is greatly reduced beyond 1 kW/kg. The use of composite negative electrodes made of activated carbon and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is recommended so as to maintain good performances both in energy and power. Thus, for a power density of 2 kW/kg, the energy density of the developed hybrid system remains 1.5 superior to the one of an activated carbon / activated carbon symmetric system tested in the same conditions.
- Secondly, the use of manganese dioxide MnO_2 , a pseudo-capacitive material involving redox reactions. The study has been focused on the synthesis of the metal oxide and then on the synthesis of a composite material by self-assembly. The aim is to aggregate small manganese dioxide particles around a carbon backbone. Such a microstructure offers a high specific surface area of active material directly in contact with a network having a good electronic conductivity. The obtained MnO_2 + VGCF composite material has been tested as positive electrode in an asymmetric system, facing an activated carbon electrode. Thus, the stability window of the aqueous electrolyte has been multiplied by 1.5 compared to an activated carbon / activated carbon system.

Finally, diamond has been considered as a supercapacitor electrode material in an explorative view since it offers a wide electrochemical stability window in water (around 3 V). The interest for tridimensional structures has been evidenced, e.g. a "needles" architecture allows to obtain a surfacic capacity ten times higher than the one obtained with a flat architecture.